

PROCESSAMENTO E CARACTERÍSTICAS PIEZELÉTRICAS DE CERÂMICAS  
UTILIZADAS EM TRANSDUTORES ELETROACÚSTICOS

Márcia Cristina Cavaco dos Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
METALURGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof<sup>a</sup> Maria Cecília Nóbrega, D.Sc.

---

Prof. José Luís Lopes da Silveira, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, D.Sc.

---

Prof. Francisco José Moura, PhD.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2005

SANTOS, MÁRCIA CRISTINA CAVACO DOS  
Processamento e Características Pieze-  
létricas de Cerâmicas Utilizadas em Transdu-  
tores Eletroacústicos [Rio de Janeiro], 2005  
XXV, 158 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,MSc.,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)  
Tese - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE  
1.Cerâmicas 2.PZT Duro 3.Piezeletricidade  
4. Microestrutura 5. Medidas Elétricas .  
I.COPPE/UFRJ II .Titulo (série)

## **DEDICATÓRIA**

*Ao meu esposo, Luiz Fernando,*

*Dedico a você esse trabalho,  
que nunca me deixou desistir,  
que quando eu queria chorar,  
me fazia rir,  
que sempre me impulsionou,  
nunca reclamou!  
que sempre providenciou o silêncio necessário  
ao meu ambiente de estudo e trabalho.*

*Obrigada, não foi em vão!*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus , a fonte de toda a energia, a mínima sabedoria, a sua providência Divina!

Aos meus pais, Marinete e Antônio Cavaco (*In memorium*), pelo amor, pela orientação moral e educacional!

Ao meu esposo pela compreensão incondicional!

À minha madrinha Nilza Cavaco, e às minhas tias, Ruth e Vera Cavaco, pelo apoio até a graduação, pelo amor e créditos a mim depositados.

Ao meu irmão Marcos, minha Irmã Margareth, minha cunhada Alessandra e meu cunhado Roberto, e aos meus pimpolhos, sobrinhos , Alef , Tais e Breno, minha sogra Maria, por seu carinho de mãe, ao meu cunhado Marco Antônio e esposa, Tânia, pela grande torcida, apoio e compreensão de todos!

Ao Instituto de Pesquisas da Marinha, pela oportunidade de poder ampliar meus conhecimentos na área de Ciência dos Materiais, ao longo do curso de Mestrado, por depositarem em mim toda a confiança de conduzir uma parte do projeto de nacionalização de cerâmicas piezelétricas, pelo suporte financeiro, pela viabilidade técnica, através da infra-estrutura dos laboratórios.

À professora e Dr<sup>a</sup> Maria Cecília Nóbrega pela orientação, pelo apoio, pela amizade, pela paciência ao longo deste trabalho

À Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), principalmente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), aos professores Tsuneharu Ogasawara e Flávio Teixeira, pela acolhida, pelo incentivo, pelas bibliografias repassadas, pelo aprendizado, pela viabilização dessa tese e aos amigos que tive a oportunidade de fazer.

Ao CNPq, FAPERJ e FINEP, pela oportunidade, pelo suporte técnico e financeiro na aquisição de materiais, e por oferecer a oportunidade de fazer parte do quadro de estudante pesquisador

À Engenheira e Dr<sup>a</sup> Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, pesquisadora do IPqM, por sua ajuda e todo trabalho que teve, quando eu estava em convalescença de uma intervenção cirúrgica, por sua coorientação, pelos conhecimentos teóricos, sugestões, discussões e pelas valiosas bibliografias cedidas, que foram de fundamental importância para as discussões deste trabalho.

Ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, GCFerr, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Ao professor Eiras e a professora e Dra Dulcinei Garcia, por cederem seus equipamentos de fonte de polarização e medidas de Impedância. Pelo apoio incondicional da Professora Du nos momentos difíceis pelos quais passei na caracterização elétrica, por ter acreditado e confiado em mim, por sua imensa boa vontade em ajudar alunos e pesquisadores, por sua amizade, por sua acolhida e ter posto a disposição do meu trabalho, um aluno de Doutorado, seu orientado, Michel Venet.

Aos alunos de Doutorado e Mestrado do GCFerr, ao Doutorando Michel Venet, pelas caracterizações elétricas, o que permitiu o fechamento do trabalho, ao Dr Manoel Lente, pelas ótimas discussões sobre polarização e caracterização elétrica, além das

bibliografias cedidas, ao Técnico J.F. Picon, por sua experiência repassadas no Laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas, sua paciência e ajuda com os materiais necessários ao processo de polarização, a Dr<sup>a</sup> Érika, por seu companheirismo e palavras de incentivo, ao Robson, pelas análises micrográficas dos PZTs realizadas em MEV, ao Erinton, pelas fotos tiradas dos equipamentos. Por todos os outros alunos, que aqui não foram relacionados com o nome, mas que participaram da acolhida no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas.

*“ A amizade é um dos tesouros a qual Jesus se referiu, onde a traça não corrói e o ferrugem não consome”*

Às chefes do Grupo de Materiais, Maria Luíza Gregori e Marta Monteiro, pela amizade, pelo incentivo e apoio demonstrados ao longo de todo estudo e trabalho.

Ao chefe da Divisão de Tecnologia de Materiais, Comandante Edmar Pochmann pela compreensão dos dias de ausência no trabalho, pela demonstração de apoio e incentivo, do princípio ao fim desse trabalho.

A Engenheira e Dr<sup>a</sup> Magali Silveira Pinho, pesquisadora do IPqM, ao Engenheiro e MSc. Roberto da Costa Lima, ao Técnico Júlio Cezar dos Santos Leandro, pela amizade, pela ajuda técnica na caracterização física e computacional de análise de dados, pelos momentos de sustentação e apoio, e palavras de otimismo.

Aos amigos do Laboratório de Cerâmica I-235, alunos de Doutorado e Pós – Doutorado, Jefferson Leixas Capitaneo, Valeska da Rocha Caffarena, Marília Sérgio da Silva Beltrão Sandra e Alexandre, por todo apoio na área computacional de análise de dados, pelas análises realizadas, pela experiência em confecção de teses, pela discussão de alguns resultados, pelas palavras de incentivo, pelo apoio, pela amizade. Pelo Espírito de Equipe.

Quem tem um amigo;  
tem um patrimônio;  
quem tem um amigo possui um bem;  
dinheiro, jóias e imóveis ;  
não cabem no valor  
que esse amigo tem!

Ao Técnico do IPqM, Márcio Pereira Baptista, que muito me auxiliou na confecção dos corpos de prova, com sua competência e experiência adquirida, por seu companheirismo e amizade.

Aos pesquisadores do IPqM, Regina Céli e Arnaldo Micelli, Constança Amaro, Cláudia Lúcia, Iara Nobre de Barros, ao Comandante Emilson e aos Tenentes Tadeu Cassiano, pelo apoio que me deram e torcida para que o trabalho desse certo.

Aos Técnicos do IPqM, Geraldo, Guaracy, Luis Carlos, Milton Telles, Carlos Alberto, Aos funcionários, Márcia Moreira, Gláucia, Mauro, André, Beatriz, Nilton, Gracy, Cristina, Priscilla, Rodrigo, Izabel, Leila, que de diferentes formas, contribuíram para que o computador não parasse, os documentos chegassem a tempo, os equipamentos fossem vistoriados, os reagentes fossem levados ao laboratório, entre outros serviços prestados.

Aos estagiários do IPqM, Raphael Mayol e Joana, ambos alunos da COPPE/UFRJ, pela ajuda muito bem-vinda, na reta final da parte prática da tese.

Ao Comandante Gagliardi, que no seu esforço para conseguir verbas e subsídios , sempre teve boa vontade em atender minhas solicitações, bem como a providência de minha viagem de última hora para São Carlos.

À Eng<sup>a</sup> Marcia Sader do PEMM/COPPE, ao Técnico Reinaldo, e aos estudantes Felipe e Adriana, pela grande ajuda e presteza no trabalho de Microscopia Eletrônica de Varredura, pela experiência e apoio.

Aos funcionários da Secretaria do PEMM/COPPE, Cláudia, Sabrina, Célia, Bruno e Elias, pelo apoio nas questões acadêmicas.

Aos pesquisadores do Instituto Nacional de Teconologia, Marize Varella de Oliveira, José Carlos, Sérgio Lobianco de Almeida , Eliane Bigio de Melo, José Antônio P. de Oliveira e ao técnico, Fábio Henrique Silva, pelos excelentes serviços prestados, onde foram utilizados a prensa isostática e realizadas análises de fluorescência de raios-X .

Aos pesquisadores do CETEM, Izabelle e Reiner Neumann, e a estagiária Vanessa, pelas análises de difração de raios\_X e Picnometria de Hélio, além da ajuda na análise de dados.

Ao Engenheiro Ricardo do NUCAT/COPPE , pelas excelentes dicas sobre difratogramas repassados, por sua dedicação e apoio.

Ao Hudson e a Evaristo Biscaya do Laboratório de Sistemas Particulados, COPPE, pelas as análises conclusivas de tamanho de partículas médios realizados no Granulômetro a Laser – Malvern Mastersizer

Ao Professor Carlos Moure , às pesquisadoras Carmen e Marina Viillegas, aos pesquisadorers Jorge Miguel e Jesus Tartaj, do Instituto de Cerâmica e Vidro, ICV – Madri- Espanha, pela acolhida, pela ocasião do estágio feito por mim nesta Instituição, pelo rico aprendizado e repasse de tecnologia.

Cada etapa vencida, foi considerado uma vitória, visto que muitos equipamentos encontravam-se avariados, e muitas caracterizações precisaram ser feitas fora do IPqM, porém, em cada lugar visitado, em cada laboratório utilizado, a acolhida , o respeito profissional e o incentivo estavam presentes. Portanto, se esqueci de mencionar alguém, por favor, receba os meus mais sinceros agradecimentos!

*“A coragem e a perseverança formam um talismã mágico, diante da qual as dificuldades desaparecem e os obstáculos somem no ar.”*

*John Quincy Adams - Presidente dos E.U.A.( 1767-1848)*

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências ( M.Sc.)

## PROCESSAMENTO E CARACTERÍSTICAS PIEZELÉTRICAS DE CERÂMICAS UTILIZADAS EM TRANSDUTORES ELETROACÚSTICOS

Márcia Cristina Cavaco dos Santos

Março /2005

Orientador: Maria Cecília de Souza Nóbrega.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo do presente trabalho foi relacionar os efeitos dos parâmetros de processamento com as propriedades dielétricas e piezelétricas de cerâmicas a base de Titanato Zirconato de Chumbo. Duas composições co-dopadas com  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Sr}^{+2}$  foram obtidas por processamento cerâmico convencional de mistura de óxidos.

Com o propósito de se obter um pó PZT tipo III, segundo especificações das Normas Militares da Marinha Americana para confecção de cerâmicas para transdutores hidroacústicos e estudar e os efeitos nas propriedades eletromecânicas, dopantes foram adicionados, cujas concentrações foram limitadas em 0,21 e 0,41 mol% para o ferro e fixada em 1,5 mol% para o estrôncio. Utilizando insumos disponíveis no mercado nacional, com exceção dos dopantes,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aos quais foram importados, os pós denominados Nac1 e Nac2, respectivamente, após estudo de calcinação, foram calcinados à 850 °C, por 3,5h, Os pós obtidos foram então cominuídos, obtendo-se um tamanho médio de partículas, abaixo de 1 $\mu\text{m}$  para ambas composições. Para efeito comparativo, um pó PZT-Tipo III comercial, importado, denominado EC-69<sup>®</sup>, foi utilizado. No estudo de sinterização, três temperaturas e dois tempos (1230, 1250 e 1280°C, 3 e 3,5h) foram utilizados. As transformações de fases e o tamanho do grão foram investigados em função das temperaturas de sinterização, empregando-se técnicas de difração de raios-X e MEV. A fase perovskita, característica de PZT, foi obtida onde as fases tetragonal e romboédrica são predominantes. O efeito da porosidade nas medidas elétricas foi analisado, visto que valores de permissividade relativa ( $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ ), apresentaram um decréscimo em relação a valores tabelados. Relacionar os aspectos microestruturais com as propriedades elétricas e piezelétricas de cerâmicas PZT “duro” foi portanto a maior motivação deste trabalho.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PROCESSING AND PIEZOELECTRIC CHARACTERISTICS OF CERAMICS USED  
IN ELECTROACOUSTIC TRANSDUCERS

Márcia Cristina Cavaco dos Santos

March / 2005

Advisors: Maria Cecília de Souza Nóbrega de Souza

Department: Metalurgical Engeneering

The aim of this work was to relate the effect of processing parameters with the electrical and piezoelectric properties of lead titanate zirconate based ceramics. Two Sr-Fe co-doped compositions were obtained by solid state reaction processing.

With the purpose to obtain transducers type -III PZT ceramics, according to the test procedure of American Navy Military Standard and to study the effects in the electromechanical properties, dopants were added, whose concentrations were limited in 0,21 e 0,41 mol percent for iron and fixed in 1,5 mol percent for strontium. Using raw materials available in the Brazilian market, except for dopants,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , that were imported, the powders, called  $\text{Nac}_1$  and  $\text{Nac}_2$ , respectively, after a calcining study, were calcined at 850 °C for 3,5h, the powders were grinding in Ball Milling, and an average size of particles below of 1  $\mu\text{m}$ , for both compositions was obtained. To comparative effect, a commercial imported Type -III, PZT powder, called EDO EC-69<sup>®</sup> was used. In the sintering study, the green samples were sintered at 1230, 1250 and 1280 °C and dwell times of 3 and 3.5 h. Phase transformation and grain size of the sintered powders have been investigated as a function of sintered temperature X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. The perovskite-like phase of PZT was obtained, where the tetragonal and rhombohedral phases are predominant. The effect of porosity in the dielectric properties was investigated, due to the permittivity had presented a decrease in the results. To relate the microstructural aspects with electrical and piezoelectric properties of hard PZT ceramics was therefore, the major motivation of this contribution.



## SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	i
Ficha Catalográfica.....	ii
Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Sumário.....	ix
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tabelas.....	xix
Símbolo e Abreviaturas.....	xxi
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 – Fenômeno da Piezeletricidade.....	6
2.1.1-Fenômeno da Piroeletricidade.....	7
2.1.2-Fenômeno da Ferroeletricidade.....	7
2.1.3- Campo Coercitivo.....	7
2.1.4 - Ponto Curie ( $T_c$ ) ou Temperatura de Curie.....	8
2.2- Estrutura Cristalina Perovskita .....	9
2.2.1 - Coordenação pelos Octaedros.....	10
2.2.2.-Fator de Tolerância de Goldschmidt.....	10
2-2-3-Influência da Temperatura na Estrutura Cristalina.....	11
2.3- Materiais Cerâmicos Piezelétricos do Tipo $ABO_3$ – Substituições feitas nos sítios A e B.....	12
2.3.1 –Titanato de chumbo (PT) e Zirconato de Chumbo (PZ).....	12
2.3.2 –Titanato Zirconato de Chumbo PZT .....	13
2.4- Diagrama de Fases.....	13
2.4.1- Diagrama de Fases Pseudobinário do Sistema $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ .....	14
2.4.2- Diagrama de Fases Pseudobinário do Sistema PT –PZ, Ilustrando as Distorções Ocorridas.....	15
2.4.3- Diagrama de Fases do Sistema $PbO$ - $ZrO_2$ - $TiO_2$ .....	16
2.5 -Seqüência de Reação de Formação do PZT.....	17
2.6 – Efeito Piezelétrico no Cristal.....	19
2.6.1 -Microestrutura de domínio.....	20
2.7- Defeitos na Estrutura Cristalina.....	22

2.7.1- Tipos de Defeitos.....	23
2.7.2- Defeitos Pontuais em Sólidos Iônicos.....	24
a) Defeitos de Schottky.....	24
b) Defeitos de Frenkel .....	24
2.7.3- Impurezas nos Sólidos – Terminologia.....	25
2.7.4- Tipos de Soluções Sólidas.....	25
2.7.5- Mecanismos de Difusão.....	26
2.7.6 – Adição de Dopantes .....	27
2.7.7- Substituições na Estrutura do Titanato Zirconato de Chumbo (PZT).....	27
2.7.8- Influência dos Dopantes nas Propriedades do PZT- Efeitos de Dopagem.....	30
2.7.9- Condutividade Elétrica.....	35
2.8- Polarização .....	37
2.8.1- Comportamento dos Domínios sob Indução de Campo Elétrico ( $E$ ).....	37
2.8.2- Mecanismos Intrínsecos e Extrínsecos .....	38
2.8.3 - Histerese Ferroelétrica.....	40
2.9- Teoria Dielétrica para Ferroelétricos.....	41
2.9.1- Classificação dos Materiais Dielétricos .....	41
2.9.2- Polarizabilidade.....	42
2.10- Efeito Piezelétrico Propriamente Dito.....	43
2.10.1- Equação de Estado.....	44
2.10.2- Medida da Eficiência Piezelétrica de um Material.....	45
2.11- Propriedades e Constantes Piezelétricas.....	46
2.11.1-Propriedades Físicas.....	46
2.11.2-Propriedades Eletromecânicas (propriedades piezelétricas).....	49
2.11.3- Parâmetros Piezelétricos (Constantes Piezelétricas).....	52
2.12- Atuadores e Sensores .....	54
2.13- Transdutores Eletroacústicos.....	56
2.13.1-Hidrofones .....	59
2.13.2-Projetores.....	60
2.13.3- Uso Direcionado dos Transdutores.....	61
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1-Metodologia Estudada.....	63
3.2- Matérias-Primas.....	63
3.2.1- Insumos e dopantes.....	64

3.3- Métodos.....	64
3.3.1 -Preparação dos Pós de PZT co-dopados co Ferro e Estrôncio.....	65
3.3.2 - Formulações estudadas.....	65
3.4-Métodos e Equipamentos de Caracterização.....	65
3.4.1 – Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	66
3.4.2 – Espectroscopia de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).....	66
3.4.3 –Difração de Raios –X.....	67
3.4.4- Difração a Laser (LLS) - Granulômetro a Laser.....	68
3.4.5- Análise da Área Superficial Específica –B.E.T.....	69
3.4.6 – Densidade.....	70
3.4.6.1- Determinação da Densidade pelo Método de Picnometria de Hélio.....	70
3.4.6.2-Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes.....	71
3.4.7- Análise Microscópica Eletrônica de Varredura.....	72
3.4.7.1- Cálculo do Tamanho de Grão a partir de Micrografias feitas em MEV utilizando-se o Método de Intercepção Linear.....	73
3.4.8- Medidas Elétricas.....	74
3.5- Obtenção dos Pós de PZT/Sr-Fe - Nac1 e Nac2.....	75
3.6- Preparação dos corpos de prova.....	77
3.6.1 – Conformação dos pós.....	77
3.6.2 – Sinterização dos Compactos de PZT Nac1, Nac 2 e Imp.....	78
3.6.3.2 - Densidade de Archimedes.....	79
3.6.4.- Caracterização das Propriedades Elétricas.....	80
3.6.4.1- Aplicação do Eletrodo de Prata.....	80
3.6.4.2 –Processo de Polarização.....	80
3.6.4.3 – Medidas Elétricas.....	81
3.6.4.4 – Medidas Piezelétricas.....	81
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
4.1- Caracterização das Matérias-Primas.....	83
4.1.1 –Distribuição Granulométrica dos Óxidos Precursores.....	85
4.1.2 - Difração de Raios-X e MEV dos Óxidos Precursores.....	86
4.2- Estudo de Calcinação para as composições a serem obtidas.....	88
4.3 - Caracterização Física das composições calcinadas à 850°C /3,5 h.....	94
4.3.1-Distribuição Granulométrica.....	95

4.3.2 - Área de Superfície Específica.....	96
4.3.4 - Densidade dos pós calcinados.....	97
4.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV – análise da morfologia.....	97
4.4 – Caracterização Física dos Corpos de Prova.....	100
4.4.1 – Compactação dos pós PZT Nac1, Nac2 e Imp .....	100
4.4.2 – Medidas a Verde dos Discos Prensados.....	100
4.4.3 - Estudo das Condições de Sinterização.....	101
4.4.4 – Medidas das Composições Sinterizadas.....	102
4.4.5 - Efeito das Condições de Sinterização nas Propriedades Físicas das Composições Estudadas.....	103
- Densidade Geométrica.....	103
- Densidade de Arquimedes (Densidade Aparente usando-se o método de Arquimedes adaptado) .....	104
- Retração de Diâmetro.....	106
- Perda de PbO.....	106
-Tamanho de Grão.....	109
4.4.6- Comportamento Microestrutural em função da Temperatura de Sinterização.....	110
4.4.7 - Caracterização Microestrutural.....	118
4.4.7.1-Determinação do Tamanho de Grão.....	119
- Lei Empírica de Crescimento de Grão.....	119
- Mecanismos de Crescimento.....	121
- Recristalização e Crescimento de grão.....	121
- Movimentação de contornos de grão.....	121
- Equação de Crescimento de Grão- Cálculo da Energia de Ativação-Q (Kcal/mol).....	122
- Influência da substituição de dopantes $Sr^{+2}$ -Isovalente e $Fe^{+3}$ - Aceitador na Cinética de Crescimento de Grão.....	125
- Influência dos dopantes para as composições Nac1 e Nac2.....	128
4.5 - Escolha da Composição e condição de Temperatura e Tempo ideais	129
4.5.1- Composição Nacional escolhida para estudos das medidas elétricas e piezelétricas.....	129
4.5.2- Micrografias e Difratogramas das Composições Escolhidas.....	130
4.6- Medidas das Propriedades Piezelétricas.....	132

4.6.1- Caracterização Piezelétrica das Composições Nacional (Nac 2) e Importada (Imp) - Sinterizadas à 1250 0C/3,5h.....	133
- Propriedades Piezelétricas x Temperatura de Sinterização - Dados Tabelados.....	134
- Propriedades Piezelétricas x Temperatura de Sinterização – Gráficos das Principais Medidas.....	136
- Medidas Elétricas.....	139
4.7- Discussão Geral.....	140
- Influência do Tamanho do Grão.....	141
- Influencia da Microestrutura de domínios e adição de certos dopantes.....	141
5.CONCLUSÕES.....	145
6.TRABALHOS FUTUROS.....	150
7.BIBLIOGRAFIA.....	151

## 1. INTRODUÇÃO

Dando continuidade à nacionalização de cerâmicas piezelétricas à base de titanato zirconato de chumbo,  $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$ , este trabalho visa a obtenção de um dos tipos de PZT, o tipo III, segundo especificações das Normas Militares da Marinha Americana para confecção de cerâmicas utilizadas em transdutores hidroacústicos [2]. O pó, co-dopado com ferro e estrôncio, possui finalidade específica para melhoria de propriedades elastodiélicas.

Através do estudo dos parâmetros de processamento, o presente trabalho teve como propósito a melhoria das propriedades físicas, analisando-se o efeito da temperatura de sinterização na microestrutura e a influência nas propriedades piezelétricas dos compostos nacionalizados obtidos.

Quanto aos insumos, foram utilizados óxidos disponíveis no mercado nacional,  $PbO$  (Durox),  $TiO_2$  (Tibrás) e  $ZrO_2$ , (IPEN). Os dopantes,  $SrCO_3$  (General Purpose Reagents) e  $Fe_2O_3$  (Aldrich), são de procedência norte-americana.

O processamento das matérias-primas nacionais ocorreu pelo método convencional de mistura de óxidos via reação de estado sólido. Em uma primeira etapa, foram processados duas composições de pós dopados com insumos nacionais,  $Nac_1$  e  $Nac_2$ , variando-se a quantidade de  $Fe^{+3}$ , e mantendo fixa os demais. Numa segunda etapa, para efeito comparativo, utilizou-se o pó calcinado comercial importado, denominado, EC-69<sup>®</sup>, PZT tipo III, da empresa EDO –Corporation (Salt Lake City -U.S.A).

As composições nacionais estudadas,  $Pb_{0,98}Sr_{0,03}(Zr_{0,53}Ti_{0,4690}Fe_{0,0010})_3$  e  $Pb_{0,98}Sr_{0,03}(Zr_{0,53}Ti_{0,4676}Fe_{0,0024})O_3$ , denominadas  $Nac_1$  e  $Nac_2$ , foram formuladas com 0,21 mol% de  $Fe^{+3}$  + 1,5 mol% de  $Sr^{+2}$  e 0,41 mol% de  $Fe^{+3}$  + 1,5 mol% de  $Sr^{+2}$ , respectivamente. A relação Zr/Ti foi de 53/47. Em ambas as composições, utilizou-se 1% de  $PbO$  em excesso. Um estudo de calcinação foi feito a partir de um tempo fixo de 3,5 h, variando-se as temperaturas em 750, 800 e 850 °C. A temperatura escolhida foi 850 °C/ 3,5h. As temperaturas de sinterização verificadas foram 1230, 1250 e 1280 °C. Os tempos de patamar foram de 3,0 e 3,5h. Discos cerâmicos de 35,9 mm em média, foram conformados em prensa uniaxial e submetidos à uma pressão isostática de 200 MPa, onde apresentou uma retração no modo radial de 15% em média para os composições nacionais e 10 % para a composição feita com o pó importado. A sinterização foi feita em sistema fechado, com auxílio de pó atmosfera ( $PbO + ZrO_2$ ). A densidade geométrica, apresentou média de 96% da densidade teórica (8,0 g/cm<sup>3</sup>). O tamanho de grão foi calculado para as composições  $Nac_1$  e  $Nac_2$ , apresentando resultados médios de 4,87  $\mu m$  para  $Nac_1$  e 3,76  $\mu m$  para  $Nac_2$ . O processo de

polarização, ocorreu à 80 °C, por 30 min e o campo aplicado variou de 3,0 a 4,5 KV/mm. Os resultados obtidos das caracterizações física e elétrica, foram utilizados para estudar as relações entre microestrutura, propriedades físicas e elétricas do PZT dopado com Fe e Sr. Além disso, foi possível fazer uma análise da incorporação dos dopantes, avaliando-se o desempenho de um aceitador ( $\text{Fe}^{+3}$ ), com um isovalente ( $\text{Sr}^{+2}$ ) na rede cristalina, através dos valores registrados de constantes elétricas ( $K_{33}$ ) e piezelétricas ( $N_p$ ), além de fatores piezelétricos,  $K_p$  e  $Q_m$ , por exemplo, obtendo-se portanto composições com especificações do PZT- Tipo III, contidas nas Normas Militares[2].

Cerâmicas piezelétricas apresentam eficiência no processo de transdução eletroacústica (transformação de energia elétrica em mecânica e vice-versa) e este fenômeno está diretamente ligado à estabilidade do conjunto de cerâmicas que formam o elemento ativo dos transdutores hidroacústicos. As características de alto desempenho eletroacústico deste elemento, estão relacionadas ao processamento cerâmico e a caracterização estrutural destas cerâmicas modificadas adequadamente.

Um transdutor [1] é qualquer dispositivo capaz de converter um tipo de energia em outra. Os transdutores empregados em Acústica convertem energia elétrica em acústica e vice-versa. Um transdutor submarino necessita 60 vezes mais potência para projetar a mesma quantidade de energia que um alto-falante equivalente usado no ar.

O PZT tipo III, aqui estudado, é direcionado para aplicações que requerem acionamento elétrico elevado, como os transdutores utilizados em profundidades marítimas, promovem máxima estabilidade para altos campos e pressões de operação por possuírem fator de qualidade mecânica elevado, maior resistência à despolarização, baixa perda dielétrica, baixa taxa de envelhecimento e capacidade de operar à potência máxima [2]. A dopagem específica para tais características, é a introdução na rede cristalina do PZT de “aceitadores”, que são dopantes que geram elementos ativos (conjunto de cerâmicas) para projetores, em contrapartida, para melhorar outras propriedades, é adicionado também um dopante isovalente, para o balanço de cargas na rede cristalina.

O efeito piezelétrico foi descoberto em 1880 por *Pierre e Jacques Curie*, durante seus sistemáticos estudos do efeito da pressão na geração de carga elétrica pelos cristais, tais como quartzo, esfarelita (ZnS) e turmalina. O nome “*piezo*” é derivado do grego “*piezen*”, e significa “*pressionar*”. Portanto, *piezeletricidade é a geração de eletricidade como resultado de pressão mecânica* [3]. *O fenômeno também é definido como polarização elétrica, que é produzida por tensão mecânica, ou deformação mecânica produzida por uma tensão elétrica.* O efeito piezelétrico é usado em ambos

os sentidos. Essas características são inerentes à estrutura do cristal, que deve ter um centro assimétrico, para que a polarização de cargas ocorra.

Desde sua descoberta pelos *irmãos Curie*, baseado no tipo de material piezelétrico, quatro estágios do desenvolvimento histórico das cerâmicas piezelétricas podem ser identificados. O primeiro material o cristal de quartzo, um mono cristal. O segundo, também um mono cristal, foi o sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), o terceiro foi o titanato de bário, BT, e o quarto estágio foi o titanato zirconato de chumbo (PZT) [4].

A descoberta da *ferroeletricidade* em sólidos em 1912, e posteriormente, em 1921, no sal de Rochelle por *Joseph Valaseck* [3], ganhou força nas pesquisas no início de 1940, devido ao emprego do titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ . O BT passou a ser usado como capacitor devido a sua alta constante dielétrica ( $K > 1100$ ). Aliado a esses estudos, em 1944, a ferroeletricidade era descoberta na estrutura perovskita, do tipo  $\text{ABO}_3$  (estrutura cristalina do  $\text{BaTiO}_3$ ). No pós-Guerra, em 1945, *Wull* e outros pesquisadores russos, *Wainer* e colaboradores, no Instituto de Tecnologia de Massachusetts, MIT- E.U.A. e *Ogawa* no Japão, estudaram o comportamento do  $\text{BaTiO}_3$ , quase que simultaneamente e descobriram que a fonte da alta constante dielétrica do  $\text{BaTiO}_3$  era emanada de suas propriedades ferroelétricas [3].

Materiais ferroelétricos exibem um momento de dipolo elétrico espontâneo, mesmo na ausência de um campo aplicado. A polarização permanente pode ser mudada, e mesmo invertida, pela indução de um campo elétrico [3]. Em seu tratado de cerâmicas piezelétricas, *JAFFE* [5] cita que a alta constante dielétrica do  $\text{BaTiO}_3$ , deve-se a sua ferroeletricidade espontânea, especificamente devido ao momento dipolo interno permanente. Além disso, *Jaffe* apresenta a descoberta do processo de polarização elétrica que alinha os dipolos internos dos cristalitos (domínios) dentro da cerâmica, similar ao que ocorre com os monocristais.

Até meados de 1946, o  $\text{BaTiO}_3$  foi o precursor das cerâmicas piezelétricas para transdutores hidroacústicos. A partir de 1960, passou a ser substituído pelo PZT. Fatores de baixa estabilidade e baixo coeficiente de acoplamento eletromecânico são atribuídos à baixa polarização remanescente ( $P_r$ ) do BT [6]. Já nas composições de PZT, devido a forte presença de ferroeletricidade, permitem grandes modificações, sem a perda das propriedades piezelétricas, produzindo composições úteis para as mais diversas aplicações. Em aplicações dependentes de sinais elétricos, tais como SONAR, é necessário o uso de composições cerâmicas que resistam à despolarização, tal como o sistema policristalino PZT. Por este motivo, a maioria dos SONARES atuais utiliza a tecnologia de cerâmicas piezelétricas policristalinas [6-8].



Em 1953, JAFFE e colaboradores [9], padronizaram o diagrama de fase do sistema de solução sólida ternária ferroelétrica para o  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , baseados principalmente nos estudos de SHIRANE [10] e SAWAGUCHI [11], promovendo os estudos e sínteses de diversas composições. Este diagrama continua sendo usado até hoje. O alto efeito ferroelétrico e piezelétrico são encontrados, sobretudo em composições obtidas perto da fronteira (ou limite) entre as fases tetragonal ( $F_T$ ), e romboédrica ( $F_R$ ), situadas na vizinhança de 50 mol% [12]. As mudanças ocorridas no interior do cristal, tais como aumento do volume da célula primitiva, são observadas nos parâmetros eletro-mecânicos ( $K_p$ ,  $\epsilon_r$ ,  $Q_m$ , etc) [13].

A fronteira entre a fase tetragonal e a romboédrica  $F_T/F_R$ , classificada como Limite de Fase Morfotrópica – *LFM*, é quase independente de temperatura. O termo morfotrópico é usado para denotar abrupta mudança estrutural dentro de uma solução sólida com variação na composição [9,12].

Na reação de estado sólido para o PZT pelo método convencional de mistura de óxidos, o PZT, geralmente é formado em torno de 750-850 °C, o composto  $\text{PbTiO}_3$  (PT), forma-se primeiro, permanecendo livres, o  $\text{PbO}$  e o  $\text{ZrO}_2$ . Em seguida forma-se o  $\text{PbZrO}_3$  (PZ), ambos reagem para formar o PZT de fase cristalina única [14].

Para as composições se manterem próximas ao limite de fase morfotrópica, concentrações de 48-50 % em mol de  $\text{TiO}_2$  e 50-53 % em mol de  $\text{ZrO}_2$ , apresentam resultados muito satisfatórios. Mas isso dependerá de aplicação específica de cada composição. Em caso de aplicação em transdutores hidroacústicos, composições na razão 53/47 % em mol de  $\text{Zr/Ti}$  são as mais utilizadas [9].

A grande vantagem da adição de modificadores e dopantes é a influência desses nas propriedades elétricas e piezelétricas do PZT, onde há uma relação direta à microestrutura das composições. Inúmeras composições, são geradas, dentre as mais conhecidas, pode-se citar as composições para aplicações em equipamentos de transdução, PZT–Nb, PZT–Sr, PZT–Mn, PZT–Fe, todas formuladas com concentração  $\text{Zr/Ti}$  próximo do limite morfotrópico (52/48 ou 53/47) [8 -9].

Dopantes do tipo endurecedor, entram na rede cristalina do PZT através de vacâncias de oxigênio formadas, porém isto dificulta a polarização, pois a presença de oxigênio impede a orientação dos domínios, visto que diminui a mobilidade das paredes dos domínios ao se locomovem com um certo atrito, impedindo a orientação dos dipolos em seu interior. Toda interdifusão ocorre nos contornos de grãos, logo, o efeito do tamanho de grão está perfeitamente ligado à modificação de piezocerâmicas. O PZT é sensível à variações estequiométricas, justamente devido aos defeitos criados na rede por formação de vacâncias [15].

Dentre os fatores que afetam as propriedades de cerâmicas piezelétricas, estão inclusos todos os que afetam a microestrutura, dentre os mais críticos pode-se citar a contaminação por impureza [16], o efeito da presença de poros na permissividade de materiais dielétricos [17], o excesso ou deficiência de PbO, causando erros estequiométricos em composições fora do limite morfotrópico [10].

Inúmeros trabalhos publicados sobre o efeito microestrutural nas propriedades físicas e elétricas mostram que não somente o crescimento, mas também todo o comportamento dos mecanismos extrínsecos e intrínsecos do interior do grão atua efetivamente no comportamento do PZT ao ser polarizado [18].

Para atingir tais objetivos, é importante ter conhecimento multidisciplinar para solucionar tais parâmetros, ou seja, obter um processamento o mais próximo do ideal, evitando erros estequiométricos, perdas de processo, corpos não densificados, qualidade da conformação, atribuídos a aspectos mecânicos. Identificar as fases por difração de raios-X, estudando a possibilidade de haver fases livres. Na análise microscópica eletrônica de varredura (MEV), entre outras técnicas, é possível se saber o tamanho aproximado do grão, acompanhar o crescimento, detectar a presença de poros e/ou trincas. Para cerâmicas ferroelétricas, ter conhecimento de sua polarizabilidade (soma de todos os fatores que permitem a polarização da amostra), analisar o comportamento elastodielétrico, através da caracterização elétrica, sobretudo piezelétricas, no caso do PZT e avaliar a microestrutura de domínios constituem parâmetros essenciais para a obtenção de resultados dentro das especificações. Esta contribuição se propôs a obtenção de pós cerâmicos de PZTs modificados, utilizando-se matérias-primas nacionais formuladas dentro do limite de fase morfotrópico, para que as propriedades dielétricas e piezelétricas pudessem ser maximizadas. Tais parâmetros constituem o objetivo deste trabalho de tese.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 – Fenômeno da Piezeletricidade :

Piezeletricidade é a propriedade que certos materiais possuem de se tornarem eletricamente carregados quando submetidos a uma tensão mecânica. Tais materiais também exibem um efeito de conversão, ou seja, a ocorrência de deformação mecânica ao serem submetidos a um campo elétrico [19].

Pode-se dizer então que ocorre uma polarização elétrica produzida por uma tensão mecânica, ou inversamente, ocorre uma deformação mecânica produzida por tensão elétrica. Por esse motivo, o efeito piezelétrico é usado em ambos os sentidos. Essa característica é inerente à estrutura do cristal, que deve ter um centro assimétrico, para que a polarização de cargas ocorra.

O efeito piezelétrico foi citado primeiramente em 1817 pelo mineralogista francês Rene Just Hauy [20], que observou a ocorrência natural do fenômeno em monocristais de quartzo, mas apenas em 1880-81, pode ser demonstrado pelos irmãos Jacques e Pierre Curie. Eles descobriram que quando uma pressão era aplicada aos cristais de quartzo, uma carga elétrica no cristal era criada, intitulando-o de “efeito piezo”. O prefixo “piezen” deriva do grego e quer dizer “pressionar” [19]. Mais tarde, descobriram que a aplicação de um campo elétrico ao cristal, produzia uma deformação do material, ou seja, era o efeito inverso. Tais experimentos, de efeito direto e inverso, foram confirmados, no início do século XX, através de princípios termodinâmicos por G. Lippman, W. G. Hankel, Lord Kelvin e W. Voigt [21-23].

Essa ocorrência deve-se a ausência de um centro de simetria na célula unitária, que tem como consequência, a distorção dessa célula, gerando dipolos elétricos. No caso do quartzo, ocorre uma polarização espontânea, independente de aplicação de campo elétrico [20]. Materiais como, esfarelita ( $ZnS$  contendo traços de Cd, Fe, e Mn), turmalina, sal de Rochelle ( $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ), entre outros, também foram estudados pelos irmãos Curie.

#### 2.1.1 - Fenômeno da Piroeletricidade:

Cristais capazes de adquirir carga elétrica, positiva em um extremo e negativa no extremo oposto, ao serem aquecidos, são classificados como “piroelétricos”. As propriedades piroelétricas são inerentes a todos os cristais cujo apresentam polarização espontânea. Sendo assim os cristais polares (que apresenta polarização espontânea) também são chamados de “piroelétricos” e o efeito piroelétrico consiste em uma troca da polarização espontânea com a temperatura. O

efeito piroelétrico pode ser descrito em termos de coeficiente piroelétrico  $\pi$ . Uma pequena variação na temperatura  $\Delta T$ , no cristal, de uma maneira gradual, leva à mudança no vetor da polarização espontânea [24],  $\Delta P_s$ , dado por:

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (2.1)$$

### 2.1.2- Fenômeno da Ferroeletricidade:

Se ao se aplicar um campo elétrico a um cristal piroelétrico, a direção da polarização espontânea for invertida pode-se classificar esse material como “ferroelétrico”, que poderá então se definir como um cristal piroelétrico com polarização reversível. Sendo assim, todo mono cristal e cerâmicas que são sucessivamente polarizadas, que exibem o comportamento da ferroeletricidade são piroelétricas, mas não vice-versa. Por exemplo, a turmalina é um monocristal piroelétrico, mas não é ferroelétrico. Embora o nome pareça fazer referência ao ferro, esse nome refere-se a certas analogias magnéticas e nada tem haver com esse metal. Materiais ferroelétricos mesmo quando resfriados a uma temperatura abaixo da Temperatura de Curie ou Ponto de Curie, permanecem com os dipolos alinhados na direção do campo aplicado (momento dipolar), por possuírem polarização espontânea [7].

A principal diferença entre materiais ferroelétricos e piroelétricos é que a direção da polarização espontânea em ferroelétricos pode ser mudada pela aplicação de um campo elétrico, e essa polarização reversível pode ser observada pela medida da histerese ferroelétrica [24].

**“Materiais ferroelétricos são um subgrupo de materiais piroelétricos, cujo são um subgrupo de materiais piezelétricos”.**

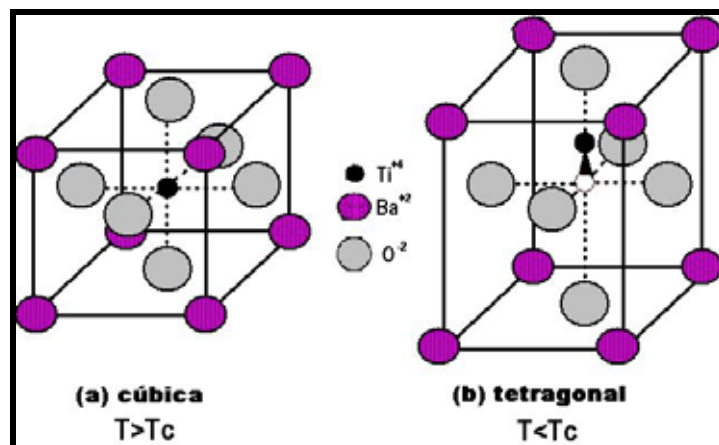
### 2.1.3- Campo Coercitivo:

A origem física pela qual a direção do dipolo elétrico pode ser mudado pela aplicação de um campo elétrico está em alguns átomos da estrutura cristalina não-centrossimétrica, que são deslocados pelo campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, a polarização ainda permanecerá (por cerca de 100 anos à temperatura ambiente) e é classificada de polarização remanescente ( $P_r$ ). Para eliminar a polarização remanescente, um campo elétrico externo (**campo coercitivo,  $E_c$** ) é exigido. Para uso prático, o  **$E_c$**  dos ferroelétricos deve ser bem menor do que seu campo de ruptura. Isso é similar para materiais ferromagnéticos, onde em ambos os

casos, ocorre um ciclo de histerese com deslocamento do campo elétrico  $D \leftrightarrow E$ . Acima de uma certa temperatura, conhecida como temperatura de transição ou Temperatura de Curie ( $T_c$ ), para a maioria dos materiais ferroelétricos, a ferroeletricidade irá desaparecer e eles se tornarão paraelétricos. Acima de  $T_c$ , a constante dielétrica, freqüentemente exibe um comportamento de Curie–Weiss, e pode ser definido como Temperatura de Curie [3].

#### 2.1.4 - Ponto Curie ( $T_c$ ) ou Temperatura de Curie:

É a temperatura na qual um material perde suas características ferroelétricas. A base para a existência de ferroeletricidade reside sobre considerações estruturais (simetria). O exemplo mais conhecido de transformação, mostrado na Figura 2.1 [25], é o  $\text{BaTiO}_3$ , que possui Temperatura de Curie -  $130^\circ\text{C}$ , ou seja, acima desse ponto, o BT perde suas características ferroelétricas (se torna paraelétrica), pois a estrutura passa a “cúbica”, cuja não apresenta mais mobilidade nos domínios ferroelétricos, visto que o titânio na estrutura cúbica só possui uma posição e de baixa energia para movimentar-se (deixa de ser anisotrópico). De  $130$  a  $0^\circ\text{C}$ , a estrutura é tetragonal, onde suas propriedades ferroelétricas passam agir. O mesmo ocorre com o PZT,  $T_c \sim 380^\circ\text{C}$  [26].



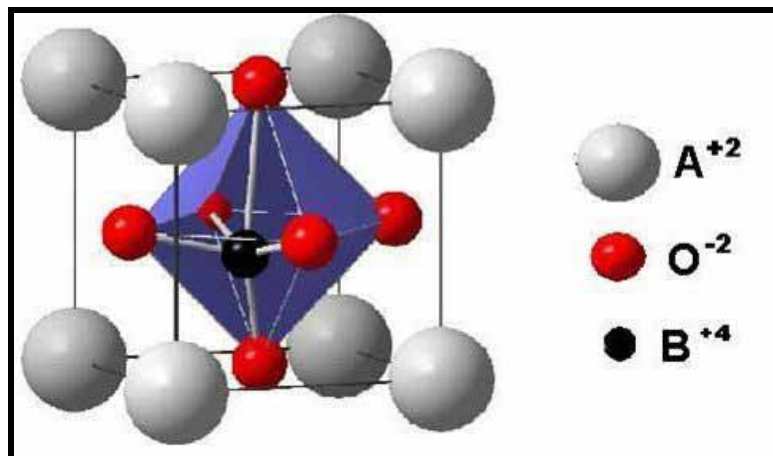
**Figura 2.1-** Estrutura cristalina do  $\text{BaTiO}_3$  em duas fases: (a) cúbica – acima da temperatura de Curie - fase paraelétrica e (b) tetragonal – abaixo da temperatura de Curie - fase ferroelétrica [25].

## 2.2- Estrutura Cristalina Perovskita:

A estrutura cristalina Perovskita é o nome da família de um grupo de materiais e nome do mineral de titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) que possui uma estrutura do tipo  $\text{ABO}_3$  [27]. Muitas cerâmicas piezelétricas (incluindo os ferroelétricos). Cerâmicas tais como titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), titanato zirconato de chumbo (PZT), titanato zirconato lantanato de chumbo (PLZT), niobato magnésio de chumbo (PMN), niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ), niobato de sódio potássio ( $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ), entre outros materiais apresentam estrutura do tipo  $\text{ABO}_3$

A classe de materiais cerâmicos cujos pertencem à estrutura cristalina perovskita é caracterizada por uma “riqueza” de fenômenos e propriedades, ao qual estão incluídos, ferroeletricidade, piezeletricidade, piroeletricidade, eletroestricção, altas constantes dielétricas, altas permissividades e propriedades óticas e eletroóticas. Tal classe de materiais não se baseia unicamente nos fundamentos de propriedades mecânicas, ao contrário, as propriedades citadas acima asseguram seus usos em uma ampla e variada faixa de dispositivos de consumo comerciais e militares [28].

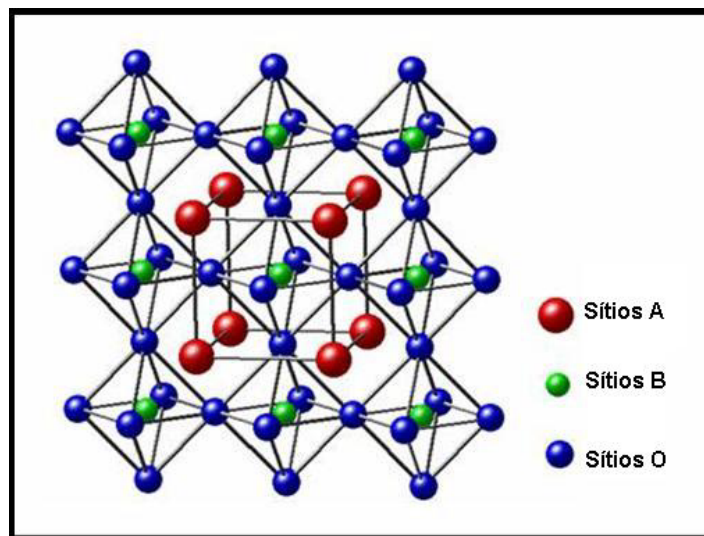
A estrutura ideal perovskita ideal  $\text{ABO}_3$  é mostrada na Figura 2.2 [29], onde pode ser vista na maioria de suas formas simétricas, como por exemplo, um cubo com cátions nos sítios *A* nos vértices (cúbica simples -CS), cátions nos sítios *B* centro-posicionados (cúbica de corpo centrado -CCC), e ânions nos sítios *O* no centro de cada face estrutura (cúbica de face centrada -CFC).



**Figura 2.2** – Estrutura Perovskita do Tipo  $\text{ABO}_3$ , cúbica acima da temperatura de Curie (Ponto Curie) e tetragonal, romboédrica, ortorrômbica abaixo do  $T_c$  [29].

### 2.2.1 - Coordenação pelos Octaedros:

A estrutura é densamente empacotada. Os átomos *A*, representam os cátions  $2^+$ , os átomos *B*, representam os cátions  $4^+$ . Os átomos *O*, representam os ânions  $O^{2-}$  e formam os octaedros da rede. Cada cátion do sítio A é coordenado por 12 íons de oxigênio (as ligações são feitas pelos interstícios dos octaedros) e cada cátion do sítio B, é coordenado por seis oxigênios. Como pode ser visto na Figura 2.3 [30], onde a rede da estrutura perovskita 3D (látice) é ilustrada.



**Figura 2.3** – Rede Perovskita (sistema láptico), ilustrando a célula unitária [30].

A estrutura  $ABO_3$  apresenta nos sítios A cátions muito maiores (raios iônicos), que os cátions dos sítios B, o que conseqüentemente aumenta o tamanho global da estrutura  $A-O_3$  (FCC), ou seja, ocorre uma expansão volumétrica da rede perovskita e os cátions dos sítios B, não conseguem preencher os interstícios por serem bem menores e possuírem 6 posições não centrossimétricas de mínima energia ao redor dos interstícios. Tais posições de energia mínima, formam ligações covalentes entre  $B^{4+}$  e  $O^{2-}$  ligeiramente polarizados, devido ao deslocamento em relação à posição central da rede. A causa é atribuída à aplicação de um campo elétrico, alterando a estrutura, onde dipolos elétricos são criados [31].

### 2.2.2- Fator de Tolerância de Goldschmidt:

Devido a uma variedade de cátions de diferentes raios iônicos poderem ser substituídos dentro da rede perovskita, um fator de tolerância -  $t$ , ("Modelo de

Goldschmidt” ou Fator de Tolerância de Goldschmidt –  $t$ ) pode ser atribuído para prever quais substituições são prováveis para produzir uma célula unitária alterada. Goldschmidt mostrou através de cálculos que a estabilidade da estrutura pode ser prevista, baseada no raio iônico. O cálculo para o fator de tolerância é mostrado na Equação 2.2 [28] :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2(R_B + R_O)}} \quad (2.2)$$

Onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$ , são os raios iônicos dos íons A, B e O respectivamente. Quando  $t$  é igual a 1, o empacotamento é dito ideal, e corresponde ao ponto em que cátions e ânions estão em contato entre si e todas as distâncias A-O são iguais a  $\sqrt{2}$  das distâncias B-O. Quando  $t > 1$ , há sobra de espaço no sítio B e, portanto, os íons nessa posição podem se mover dentro do octaedro. Nos ferroelétricos, valores de  $t > 1$ , tendem a estar associados à composições ferroelétricas tal como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $t = 1,06$  e  $\text{PbTiO}_3$ ,  $t = 1,02$ . Entretanto, o argumento inverso, ou seja,  $t < 1$ , estão algumas vezes associados com composições ferroelétricas, por exemplo  $\text{LiNbO}_3$ ,  $t = 0,82$ , e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})$ ,  $t = 0,97$ . O valor de  $t$  para o  $\text{PbZrO}_3$  é 0,84.

Alguns exemplos de estrutura perovskita:

$A^{+1}B^{+5}O_3$  -  $\text{LiNbO}_3, \text{KNbO}_3$ .

$A^{+2}B^{+4}O_3$  -  $\text{CaTiO}_3, \text{SrTiO}_3, * \text{PbTiO}_3, * \text{BaTiO}_3, * \text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3, * \text{PbZrO}_3$

$A^{+3}B^{+3}O_3$  -  $\text{BiAlO}_3, \text{BiCrO}_3$ .

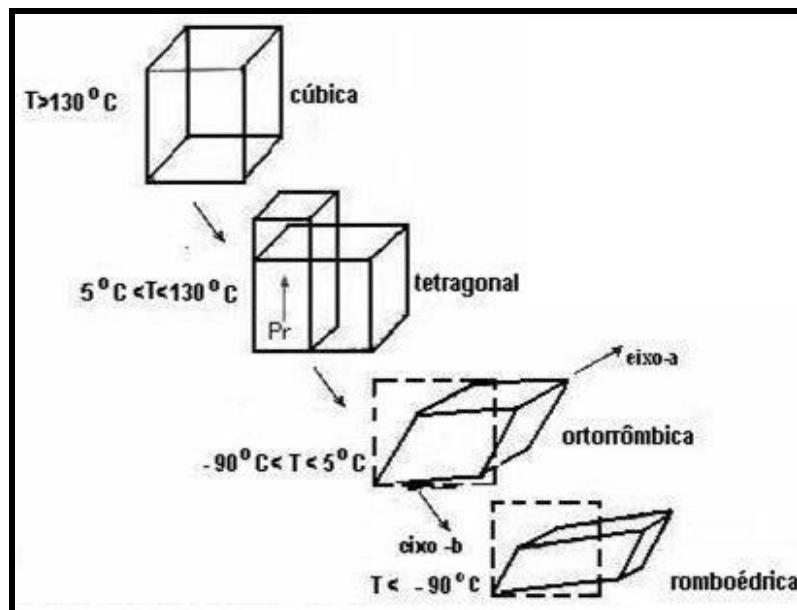
\*(são as mais reportadas).

### 2.2.3 - Influência da Temperatura na Estrutura Cristalina:

A distorção mencionada no item 2.1.4 (Figura 2.1), está relacionada à influência da temperatura na estrutura cristalina do material piezelétrico, *temperatura de transição* ou *ponto Curie*,. Acima de  $T_c$ , o material apresenta características isomórficas (estrutura cúbica estável). Abaixo do ponto Curie, o material apresenta características polimórficas [32] ou seja possui várias modificações na mesma estrutura, regidas apenas pela temperatura de transição, para realizar a modificação, que são classificadas como estruturas pseudocúbicas da estrutura cristalina perovskita. No titanato de bário e soluções sólidas de PZT, existem três modificações pseudocúbicas para a estrutura perovskita básica: tetragonal, ortorrômbica e



romboédrica. Estas são resumidas na Figura 2.4 [33]. Para a simetria tetragonal ( $T_c < 130^\circ\text{C}$ ), a distorção produz um eixo polar alinhado nas direções  $\langle 001 \rangle$  no caso de uma célula unitária ortorrômbica o dipolo situa-se ao longo das diagonais  $\langle 110 \rangle$  e finalmente, para a simetria romboédrica, a direção de polarização é ao longo das diagonais  $\langle 111 \rangle$  [8]. Acima de  $130^\circ\text{C}$ , a estrutura é cúbica e paraelétrica, não apresenta características ferroelétricas, entre  $130$  e  $\sim 5^\circ\text{C}$ , a estrutura apresenta-se na forma tetragonal, entre  $\sim 5^\circ\text{C}$  e  $-90^\circ\text{C}$ , a estrutura passa a ortorrômbica, e abaixo de  $-90^\circ\text{C}$ , a estrutura se transforma em romboédrica [33].



**Figura 2.4** - Distorções da Célula Unitária Perovskita em função da Temperatura de Curie ( $T_c$ ) [33].

Para materiais ferroelétricos como o PZT, as transformações pseudocúbicas ocorrem dentro de uma faixa fixa. Dependendo da modificação ou dopagem feitas no material, essa faixa varia de  $>290 < T < 366^\circ\text{C}$  [34], e abaixo de  $\sim 386^\circ\text{C}$  para o PZT puro [9].

## 2.3- Materiais Cerâmicos Piezelétricos do Tipo $\text{ABO}_3$ - Substituições feitas nos Sítios A e B:

### 2.3.1 – Titanato de Chumbo (PT) e Zirconato de Chumbo (PZ):

As propriedades anômalas do  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) confirmaram o seu comportamento antiferroelétrico [10] a uma temperatura de  $209^\circ\text{C}$ , cuja transição de

fase é 230 °C. Já o  $\text{PbTiO}_3$  (PT), suas propriedades confirmaram ser um material ferroelétrico, cuja transição de fase é 490 °C, o que despertou o interesse na produção de dispositivos eletrônicos a altas temperaturas e frequências. Porém devido às transformações ocorridas com o material sintetizado, o  $\text{PbTiO}_3$  (PT) foi considerado, de pouco interesse tecnológico por ser um material poroso, com muita formação de trincas, e que após resfriamento se destruía. Essa porosidade e fragilidade da cerâmica do tipo PT, deve-se à deformação que ocorre durante a transição cúbico-tetragonal, no resfriamento, provocando ruptura do cristal. Quanto ao  $\text{PbZrO}_3$  (PZ), a temperatura de formação é muito alta e o PbO se volatiliza desbalanceando a estequiometria. Donde se explica compostos  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$  não poderem ser usados como transdutores em suas formas puras [9].

Mas a adição de dopantes ou pela formação de solução sólida PT + PZ, as deformações cristalinas se tornam estáveis. Estabilizam-se também parcialmente as transições, dando lugar a soluções sólidas de grande importância como componentes de uma série de cerâmicas piezoelétricas (variando-se os aditivos) contendo várias composições úteis de transdutores.

### **2.3.2 –Titanato Zirconato de Chumbo- PZT:**

O PZT é uma solução sólida formada pela combinação de zirconato de chumbo ( $\text{PbZrO}_3$ ) e titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ). A relação desses dois compostos e adição de outros na forma de traços (aditivos ou dopantes) determinam os limites de transição (fases) e conseqüentemente as propriedades. O PZT supera o  $\text{BaTiO}_3$  em propriedades piezoelétricas e dielétricas

As compensações que ocorrem na rede cristalina, também causam uma tensão mecânica, quando submetida a um campo elétrico, bem como o efeito contrário.

### **2.4- Diagrama de Fases:**

Quando os íons de  $\text{Ti}^{+4}$  no PT trocam de lugar parcialmente por  $\text{Zr}^{+4}$ , com uma relação molar x, uma solução sólida do sistema binário  $(\text{PbZrO}_3)_x - (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ , é formada, onde:  $0 < x < 1$ . Na rede perovskita o  $\text{Ti}^{+4}$  e  $\text{Zr}^{+4}$  ocupam as posições dos sítios B aleatoriamente (centro da estrutura). O  $\text{Pb}^{+2}$ , ocupa as posições dos sítios A (nos vértices). Os íons  $\text{O}^{-2}$  ocupam os sítios O, nos centros das faces.

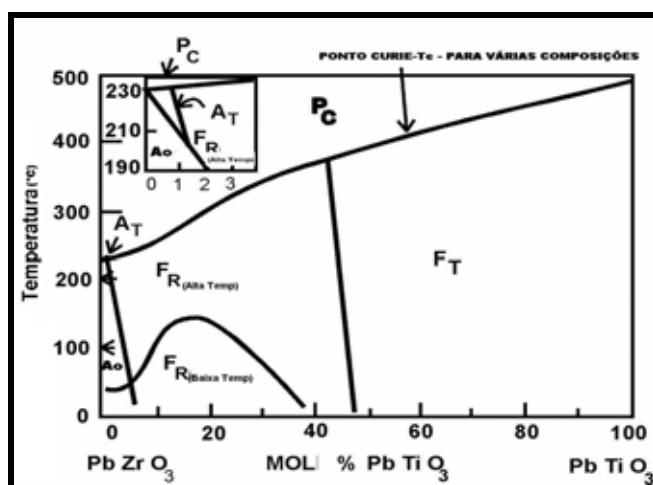
### 2.4.1 - Diagrama de Fases Pseudobinário do Sistema $\text{PbZrO}_3$ – $\text{PbTiO}_3$ :

À altas temperaturas, na fase paraelétrica, PZ e PT formam séries de soluções contínuas isomórficas de simetria cúbica, já que ambos possuem uma estrutura muito similar, com dimensões de célula de  $\sim 4 \text{ \AA}$ . [12].

As soluções sólidas ricas em PT, com menos de 53% em mol de PZ, se transformam em uma fase ferroelétrica de simetria tetragonal, no ponto Curie, ao qual depende da composição .

Na zona rica em  $\text{PbZrO}_3$ , a transição através do ponto Curie conduz a uma fase ferroelétrica de simetria romboédrica. Neste caso, se ocorrer uma segunda transição, por exemplo, ao diminuir-se a temperatura, outra fase ferroelétrica romboédrica será formada. Nas soluções sólidas com mais de 95% em mol de PZ, uma fase antiferroelétrica se formará:  $A_o$ , de simetria ortorrômbica.

A Figura 2.5 mostra o diagrama padronizado por JAFFE e colaboradores O alto efeito ferroelétrico e piezelétrico são encontrados, sobretudo em composições obtidas perto da fronteira (ou limite) entre as fases tetragonal ( $F_T$ ), distorção  $\langle 001 \rangle$  e romboédrica ( $F_R$ ), distorção  $\langle 111 \rangle$ , distorções essas, na vizinhança de 50 mol% [12].



**Figura 2.5** – Diagrama de fase do sistema  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ , proposto por JAFFE [10-13].

Acima do ponto de Curie ( $T_c = 350 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ), forma-se a fase paraelétrica cúbica  $-P_C$ , que está acima de  $T_c$ , onde o material apresenta comportamento isomórfico devido à simetria cúbica. O sistema possui ainda duas fases antiferroelétricas, uma ortorrômbica, " $A_o$ " e uma tetragonal, " $A_T$ ", região em que composições de baixa concentração de titânio, são formadas ( $< 5\%$ ). Segundo JAFFE e BERLINCOURT [13], as sub-fases romboédricas formadas à baixas temperaturas ( $F_{R(\text{baixa temp})}$ ) e à altas temperaturas ( $F_{R(\text{alta temp})}$ ), não provocam mudanças na simetria

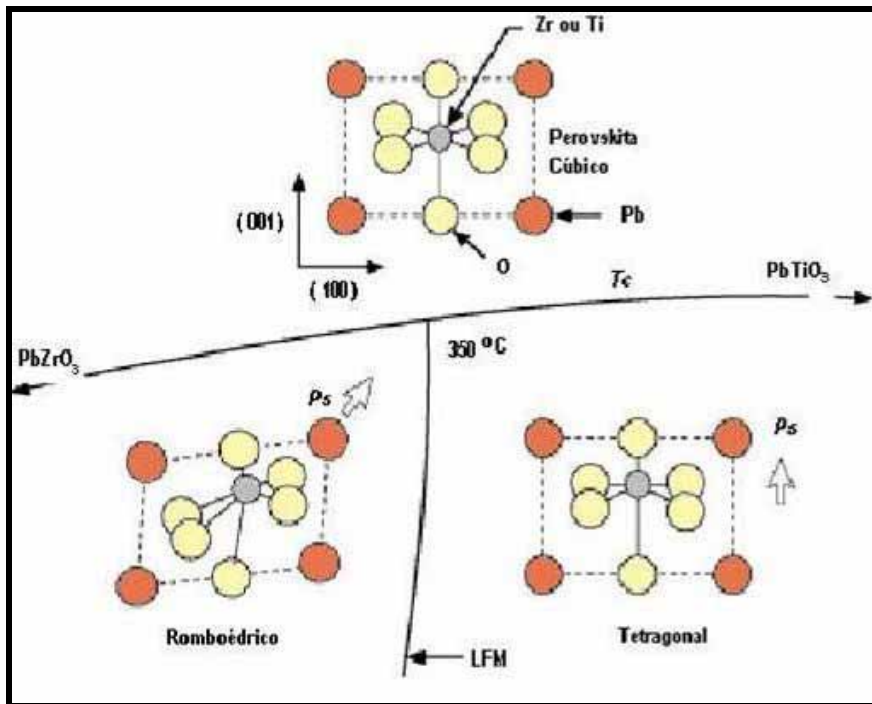
do cristal ou multiplicidade da célula, mas há uma significativa mudança no volume da célula primitiva, e as mudanças maiores são observadas, nos parâmetros eletromecânicos, que ao serem medidos, torna possível se fazer uma avaliação das distorções ocorridas [9-13].

A fronteira entre a fase tetragonal e a romboédrica  $F_T/F_R$ , comentada por HANS JAFFE [12], foi classificada por BERNARD JAFFE [9] como, Limite de Fase Morfotrópica – *LFM*. Este limite é quase independente de temperatura. O termo morfotrópico é usado para denotar abrupta mudança estrutural dentro de uma solução sólida com variação na composição. O LFM é específico de uma composição, o que requer comprovação experimental. A perda de PbO, deve ser considerada prioridade para se obter uma composição de fase morfotrópica ou não.

#### **2.4.2 - Diagrama de Fases Pseudobinário- PZ-PT, ilustrando as distorções ocorridas:**

A Figura 2.6 [29], faz uma associação entre as distorções na rede perovskita antes e depois do ponto Curie e o diagrama de fases do PZT [9].

Como dito anteriormente, distorções na direção  $\langle 001 \rangle$  no sistema PZT, são típicas de composições ricas em Ti, fase ferroelétrica tetragonal com considerável estiramento através da direção  $\langle 001 \rangle$  e uma grande polarização espontânea na mesma direção. Existem seis eixos polares equivalentes na fase tetragonal. Um estado ferroelétrico romboédrico é favorecido por composições ricas em Zr, onde as distorções e polarizações são ao longo das direções  $\langle 111 \rangle$ , oferecendo 8 possibilidades de polarização. No Limite de Fase Morfotrópica (LFM), existem 14 possibilidades de eixos de polarização, o que em parte explica o comportamento de composições formuladas a cerca do LFM [29].

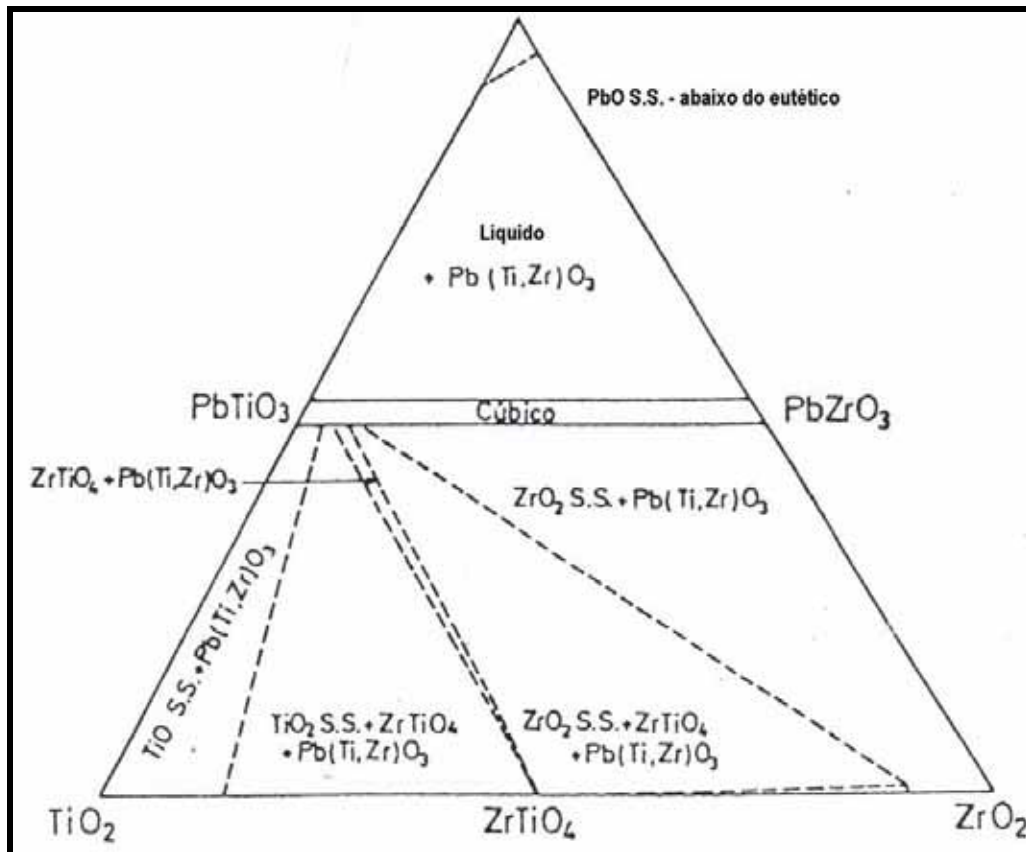


**Figura 2.6** - Diagrama de fase da solução sólida  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ , ilustrando as mudanças na estrutura no ponto Curie ( $T_c$ ) e o limite de fase morfotrópica (coexistência das duas fases Tetragonal e romboédrica) [29].

#### 2.4.3- Diagrama de Fases do Sistema Ternário $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ :

A Figura 2.7 [9], mostra o diagrama ternário do sistema, a 1100 °C. Nesse tipo de diagrama, as únicas fases que se apresentam estáveis é a solução sólida de  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  e o composto  $\text{ZrTiO}_4$ . O  $\text{PbO}$  presente no sistema pode variar de 48 a 51 moles %. O  $\text{PbTiO}_3$  funde congruentemente\*<sub>1</sub> à 1285 °C. Enquanto que o  $\text{PbZrO}_4$  é instável acima de 1000 °C e funde incongruentemente a 1570 °C, acima dessa temperatura se decompõe em  $\text{ZrO}_2$  + líquido. A fusão da solução sólida de PZT, passa de congruente a incongruente em ~1340 °C [9, 32].

\*<sub>1</sub> -Fusão congruente – Diz respeito a um componente intermediário cuja sua fusão passa diretamente a um líquido de composição química idêntico ao do composto cristalino, das soluções sólidas citadas, o PZ não apresenta essa característica, portanto funde incongruentemente [32].



**Figura 2.7** - Solução sólida do Sistema Ternário PbO-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>, sinterizado a 1100 °C, abaixo do ponto Eutético (do PbO) [9].

**2.5 -Seqüência de Reação de Formação do PZT :** A seqüência de reações para formação de soluções sólidas de PZT tem sido estudada por vários autores, porém diferentes conclusões são encontradas. As diferentes seqüências obtidas para as reações, no processo de obtenção do PZT estão resumidas na Tabela 2.1 [35] .

Em pesquisas realizadas em 1982, KINGON ET AL [36] concluíram que a seqüência de reação para soluções sólidas de PZT preparados por mistura de óxidos via PbTiO<sub>3</sub> intermediário e uma solução saturada de chumbo (PbO)<sub>SS</sub>. Segundo CHANDRATREYA [37], o PbO<sub>SS</sub> é uma solução sólida formada de PbO contendo ZrO<sub>2</sub> e PbTiO<sub>3</sub>, e está intimamente relacionada à forma tetragonal de PbO [8]. O controle de fases foi acompanhado por análise térmica diferencial e difração de raios-X [35].

**Tabela 2.1 - Comparação entre as principais referências bibliográficas na seqüência de reações na formação da solução sólida de PZT [35].**

Mori & Col [35] (1964)	Matsuo e Sasaki [14] (1965)	Hankey & Biggers [35] (1981)	Chandratreya, & Fulrath [37] (1981)	Temperaturas de Formação - °C
P + Z + T ↓ (PT + Z) (ss) ↓ PZT	P + Z + T ↓ PT + P + Z ↓ PT + (PZ <sub>x</sub> T <sub>1-x</sub> ) ↓ PZT	P + Z + T ↓ PT + P + Z + T ↓ PT + P (ss) ↓ PZT	P + T + Z ↓ PT + Z ↓ PT + PZ(ss) + Z ↓ PZT	Início da reação ↓ 450 a 600 ↓ 600 a 750 ↓ Acima de 750
Obtenção em duas etapas	Obtenção em três etapas	Obtenção em duas etapas	Obtenção em três etapas	Controle-ATD e DRX
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ PZTs obtidos via úmida apresentam formação de PZT com temperaturas mais baixas, mas a perda de PbO é muito alta.</li> <li>➤ PZTs obtidos via método convencional por mistura de óxidos apresentam fases mais definidas, entre 750 e 850 °C, a variação está ligada ao processamento (tamanho de partícula) e pureza dos insumos.</li> <li>➤ Dos métodos citados acima, o apresentado por Chandratreya [37], é o que mais se assemelha aos PZTs obtidos via mistura de óxidos, encontrado na Literatura atual.</li> </ul>		P = PbO ortorrômbico		
		Z = ZrO <sub>2</sub> monoclinico		
		T = TiO <sub>2</sub> tetragonal		
		PT = PbTiO <sub>3</sub> tetragonal		
		PT + Z(ss) = Solução sólida de PbTiO <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>		
		PT + P(ss) = PbTiO <sub>3</sub> + Solução sólida de PbO contendo PbTiO <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>		
		PZ - PbZrO <sub>2</sub> - romboédrico		
		PT + PZ(ss) = Solução sólida de de PbTiO <sub>3</sub> + PbZrO <sub>3</sub> - Coexistência das fases tetragonal e romboédrica		
		PZ <sub>x</sub> T <sub>1-x</sub> = Solução sólida intermediária do PZT		
		PZT = Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub>		

Nas referências citadas, não foi observado registro de análises cristalográficas similares a temperaturas menores que 500°C para a formação de fases mais definidas, mas sabe-se que compostos obtidos via técnicas modernas de gelificação (processo sol-gel), ou via hidrotermal, PZT são formados a baixas temperaturas [38-39].

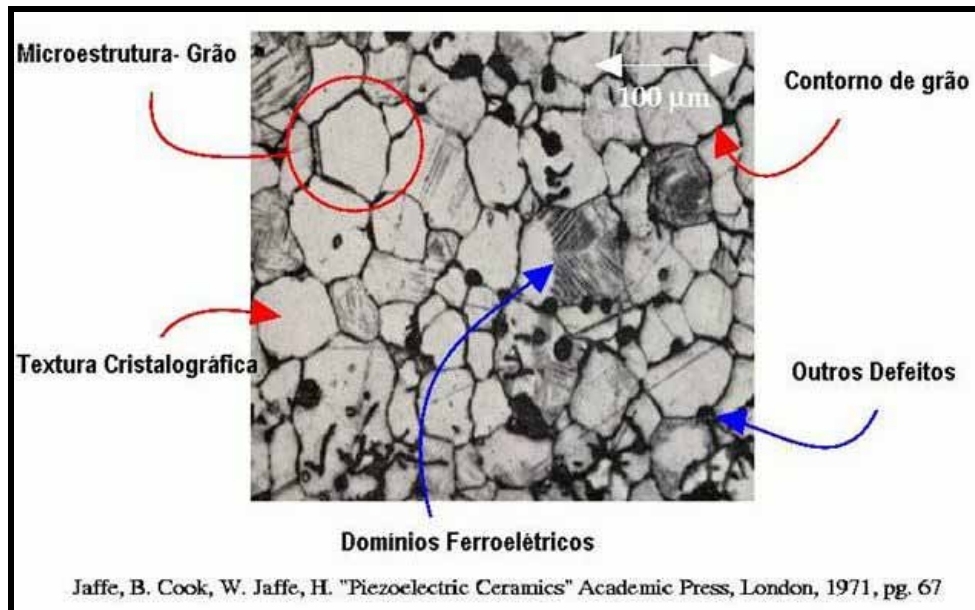
## 2.6 – Efeito Piezelétrico no Cristal:

Para que se possa entender o efeito piezelétrico no cristal, é preciso identificar os componentes do cristal piezelétrico e os mecanismos que ocorrem na microestrutura do material cerâmico dessa natureza.

Dentro do **grão** de uma **cerâmica policristalina piezelétrica**, o que irá reger as propriedades das cerâmicas feitas com tais composições será a sua **crystalografia**, ou seja, o seu arranjo cristalino, associado aos **defeitos** na **rede tridimensional** da estrutura perovskita, que pode ser **criação de vacâncias**, através de **substituições de átomos**, ou entrada por **interstícios**. Contidos dentro de cada grão estão presentes os **domínios ferroelétricos**. Tais domínios podem ser mais ou menos influenciados por ação de um campo elétrico externo e pela influência direta da entrada de **impurezas**, conhecidas como **dopantes** na rede cristalina, melhorando as **propriedades** consideravelmente. A adição de dopantes, mudou a história **dos dielétricos piezelétricos**. Ao comparar, as **composições com aditivos** a compostos obtidos da solução sólida feita apenas com os três componentes:  $1\text{PbO}:1\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ , ao qual o percentual de Zr e Ti pode variar (52/48; 53/47; 50/50;etc). Porém, somente após a orientação dos domínios ferroelétricos, através da **polarização**, uma **resposta eletromecânica** e **vice –versão que é** obtida, sem a qual o **efeito piezelétrico** não pode **atuar no corpo cerâmico**. As **propriedades dielétricas e piezelétricas**, devem ser minuciosamente analisadas segundo as **especificações** para a confecção de **transdutores eletroacústicos**, o pó deve **atender as definições** desse equipamento, cujo uso para **transdutores em embarcações navais**, requerem toda uma tecnologia avançada. Os **Sistemas Sonar** fazem uso desses transdutores, que pode ser **sonar passivo, sonar ativo** ou a **combinação desse dois tipos**.

A Figura 2.8 [9], ilustra a morfologia de uma estrutura cristalina revelada em micrografia feita por MEV, onde seus componentes são denotados por setas. A micrografia reúne textura, contorno de grão, formato de grão, defeitos aparentes e domínios ferroelétricos do  $\text{BaTiO}_3$  [40].





**Figura 2.8** – Micrografia de uma cerâmica piezolétrica, denotando os componentes da estrutura cristalina, a microestrutura = grão, os contornos do grão, a textura cristalográfica, os defeitos aparentes e os domínios ferroelétricos [9, 40].

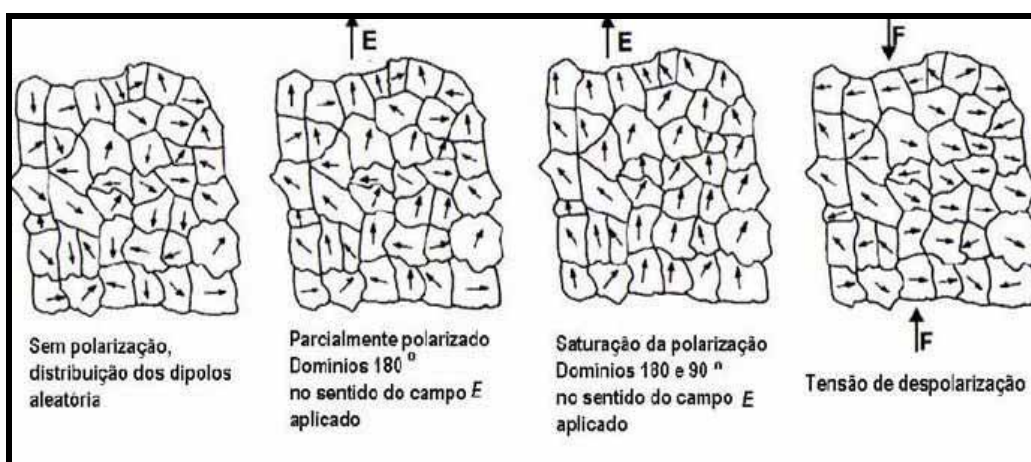
### 2.6.1 - Microestrutura de domínios :

Dentre todos os tipos de microestrutura estudados, envolvendo a estrutura cristalina, um tipo se destaca totalmente dos demais. Trata-se da microestrutura de domínios ferroelétricos. Cujos fenômenos ocorrem especificamente no interior de cada grão, e influenciam todo comportamento elétrico e piezolétrico do corpo cerâmico.

Os domínios estão contidos nos grãos das cerâmicas ferroelétricas policristalinas (cristalitos), onde possuem dipolos orientados de forma aleatória, ou seja, com eixos polares com orientações diferentes, porém, devido à ferroeletricidade presente, ao sofrerem ação de um campo elétrico, se redirecionam na direção do campo aplicado, ou seja, sofrem uma polarização induzida, que pode ser revertida. Tal orientação é conhecida por “direção permitida (orientação dos dipolos)” e é determinada pela simetria do cristal. Os domínios são delimitados por “paredes” denominadas paredes dos domínios, que são os contornos desses. Cada dipolo da célula unitária, é influenciado pelo vizinho, por isso um grande número de células unitárias de mesma direção interage mutuamente. A polarização induz o movimento dos contornos dos domínios ocorrendo então um crescimento dos domínios alinhados na direção do campo aplicado ( $E$ ). O processo de crescimento de tais domínios é reversível.

A movimentação das paredes dos domínios ferroelétricos se dá ao mínimo campo ou tensão aplicados. A constante dielétrica de materiais ferroelétricos é superiormente maior que a constante de materiais não-ferroelétricos, e isso deve -se a capacidade desses materiais de serem polarizados (orientação e reorientação dos dipolos de domínios ferroelétricos) [26,28].

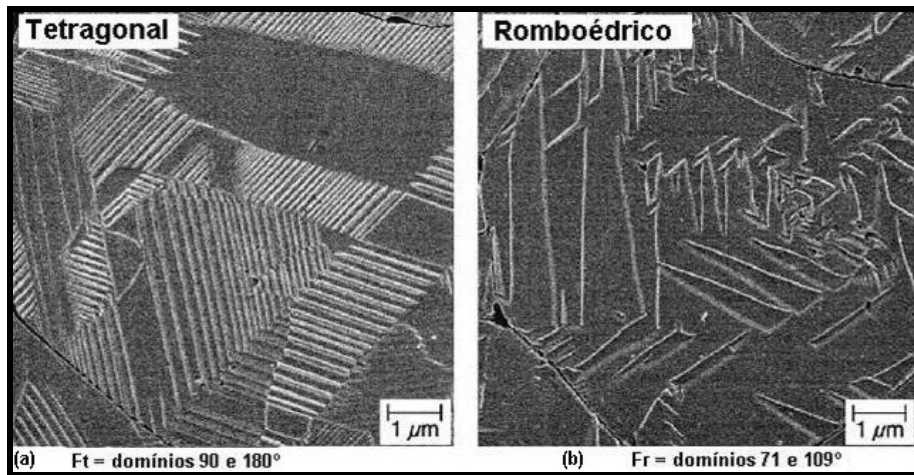
A microestrutura de domínios de cerâmicas de PZT [41-45], com composições próximas ao LFM, são formadas por domínios ferroelétricos, separados ou por paredes de domínios  $90^\circ$  e  $180^\circ$  na fase tetragonal, ou por paredes de  $71^\circ$  e  $109^\circ$  na fase romboédrica. A Figura 2.9 [46] mostra a representação de um domínio orientado após aplicação de  $E$ .



**Figura 2.9** – Representação gráfica da microestrutura de domínios , mostrando grãos sem polarização; polarizado parcialmente com domínios de  $180^\circ$ ; completamente polarizado com domínios de  $180^\circ$  e  $90^\circ$  e despolarizado, onde apresenta  $P_r$ , polarização remanescente que permanece no cristal [46].

O comportamento dinâmico das paredes dos tipos  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , na fase tetragonal, de cerâmicas de PZT, é amplamente estudado paredes dos tipos  $71^\circ$  e  $109^\circ$  na fase romboédrica, têm sido muito menos estudado [41].

A representação gráfica das paredes  $71^\circ$  e  $109^\circ$ , não foram apresentadas na Figura 2.10, mostrada acima. A Figura 2.10 [47], apresenta micrografias com domínios  $71^\circ$  e  $109^\circ$ , além de  $90^\circ$  e  $180^\circ$ .



**Figura 2.10** - Micrografias feitas em MEV, mostrando: (a) Configuração de domínios 90°/180° de PZT tetragonal, (b) Configuração de domínios 71°/109° de PZT romboédrico [47].

Quando uma voltagem é aplicada a um material piezelétrico polarizado, os domínios ferroelétricos aumentam seus alinhamentos proporcional a voltagem, como resultado tem-se uma mudança das dimensões, expandindo e contraindo. Tais distorções que ocorrem na rede são provocadas pelo movimento das paredes de domínio. O movimento das paredes de domínio 180° não contribui, com nenhum resultado de deslocamento livre. Já para as paredes 71°, 90°, e 109°, o crescimento de orientação preferencial com respeito ao campo aplicado ou tensão resultará em uma mudança nas dimensões, provocando as distorções [21, 42]. Por exemplo, composições formuladas bem próximas do limite entre as fases tetragonal e romboédrica (LFM), apresentam 14 possibilidades de eixos de polarização (Figura 2.6).

## 2.7 – Defeitos na Estrutura Cristalina:

Os cristais descritos para estudo de estrutura e simetria cristalina, são modelos ideais, não possui defeitos. Mas o real difere exatamente nos defeitos que apresenta. Tais imperfeições são classificadas por sua “dimensionalidade” (0D, 1D, 2D e 3D) [48].

Defeito cristalino é uma imperfeição ou "erro" no arranjo periódico regular (látices) dos átomos em um cristal. Podem envolver irregularidades na posição dos átomos ou no tipo de átomos. O tipo e o número de defeitos depende do material, do meio ambiente, e das circunstâncias sob as quais é processado (processamento cerâmico).

### 2.7.1-Tipos de Defeitos:

- **Defeitos Pontuais** - irregularidades que se estendem sobre somente alguns átomos (0D). São classificados como vacâncias e impurezas intersticiais ou substitucionais.

- **Defeitos Lineares**: irregularidades que se estendem através de uma única fileira de átomos (1D). Classificados de discordâncias (deslocamento).

- **Defeitos Planares**: irregularidades que se estendem através de um plano de átomos (2D). Classificados de Interfaces e contornos de grão.

- **Defeitos Volumétricos**: irregularidades que se estendem sobre o conjunto 3-D dos átomos na estrutura (3D). Classificados de Buracos, fraturas, inclusões e outras fases.

- **Vacância** - Devido a agitação térmica, os átomos de um cristal real estão sempre vibrando e, quanto maior a energia térmica (temperatura), maior será a chance de átomos saírem de suas posições, deixando um vazio em seu lugar. Esse espaço vago, recebe o nome de vacância.

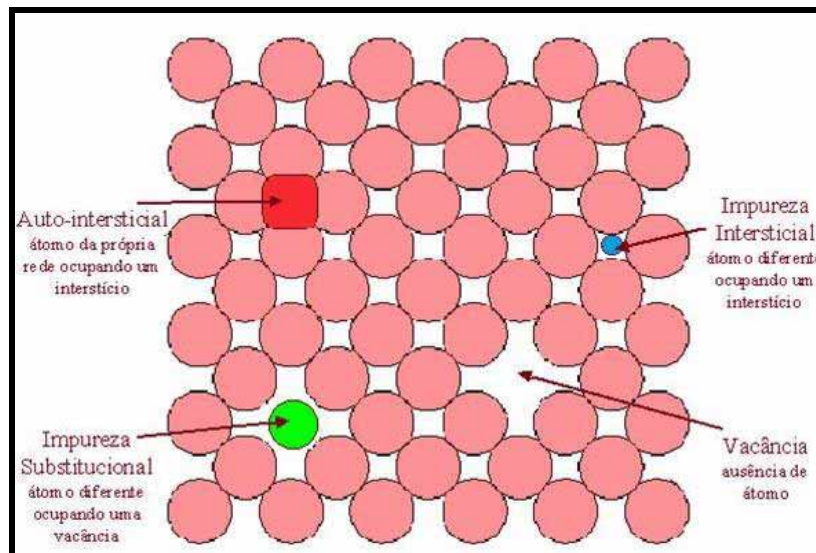
- **Substituição Intersticial** - Por outro lado, dentro da rede cristalina existem inúmeros interstícios, espaços vazios entre os átomos, nos quais é possível alojar outros átomos. Dá-se então a substituição de novos átomos nos interstícios da rede, ou substituição intersticial.

**Importância dos Defeitos Cristalinos** - Os defeitos, mesmo em concentrações muito pequenas, podem causar uma mudança significativa nas propriedades de um material. Sem a presença de defeitos, os dispositivos eletrônicos do estado sólido não existiriam, os metais seriam muito mais duros, os cerâmicos seriam muito mais tenazes, os cristais não teriam nenhuma cor, entre outras ocorrências. A presença de defeitos garante a melhoria das propriedades dos compostos, pois, através dos defeitos é que se processa o mecanismo de dopagem. A criação ou presença de vacâncias, por exemplo, significa que as ligações atômicas na vizinhança do defeito não foram satisfeitas. A presença de um interstício significa uma distorção na estrutura devido ao desajuste causado pela presença deste átomo [48].

O PZT, por exemplo, tem no centro da célula unitária, um octaedro, com 1 átomo de oxigênio em cada vértice, que cerca os átomos de  $Zr^{+4}$  e  $Ti^{+4}$ . Nos interstícios dessas ligações O —Ti/Zr, as impurezas se difundem, ou seja, ocorre a

entrada de dopantes pelos interstícios. A obtenção de um material infinitamente puro é praticamente impossível, sempre haverá impurezas presentes na rede cristalina.

A Figura 2.11, ilustra uma idéia hipotética de como os defeitos pontuais se apresentam na rede cristalina [49].



**Figura 2.11** – Visualização de Defeitos Pontuais , por auto-difusão, por impureza intersticial , por criação de vacâncias e impurezas substitucionais [49].

### 2.7.2- Defeitos pontuais em sólidos iônicos :

As vacâncias também são necessárias nos sólidos iônicos, contudo eles são de outros tipos, mas essas vacâncias, que podem ser aniônicas ou catiônicas, devem ser formados de tal maneira que o sólido permaneça eletricamente neutro. Vacâncias isoladas não podem ser formados porque elas conduzem ao aparecimento de um centro da carga. Existem duas maneiras principais para a criação de defeitos pontuais (ou de pontos) nos sólidos iônicos sem que haja desequilíbrio de carga [50]:

a) - **Defeitos de Schottky** - onde vacâncias aniônicas e catiônicas são criadas, e ;

b) - **Defeitos de Frenkel** - onde vacâncias catiônicas juntamente com interstícios catiônicos são formados.

- **Ocorrência de Vacâncias** - Para compostos iônicos [51], a difusão se torna mais complexa do que para compostos metálicos, pois é necessário considerar o movimento difusivo de dois tipos de íons que possuem cargas opostas. A difusão

nestes materiais acontece por um mecanismo de vacância, e para manter a neutralidade nesse tipo de material, uma ordem é seguida:

- (1) vacâncias iônicas ocorrem em pares, classificado de “defeito de Schotkky” ;
- (2) esses defeitos se formam em compostos não estequiométricos e,
- (3) são criados por impurezas iônicas substitucionais que possuem diferentes estados de cargas dos íons da matriz.

O PZT apresenta em sua estrutura cristalina real, a criação de vacâncias catiônicas e aniônicas, portando defeitos de Schotkky.

### **2.7.3- Impurezas nos Sólidos –Terminologia:**

Ao tratar de átomos de impureza nos sólidos, uma terminologia similar àquela usada para uma solução de átomos de impureza em um líquido, é usada, a saber [48]:

- cristal matriz puro = **solvente**
- átomos de impureza = **soluto**
- cristal matriz contendo impurezas = **solução sólida**.

Essa analogia, reside no fato de que os átomos de impureza ocupam posições aleatórias no cristal, similarmente a um soluto em um líquido. Resumindo:

**“Solução sólida, é a solução matriz, contendo impurezas substitucionais”.**

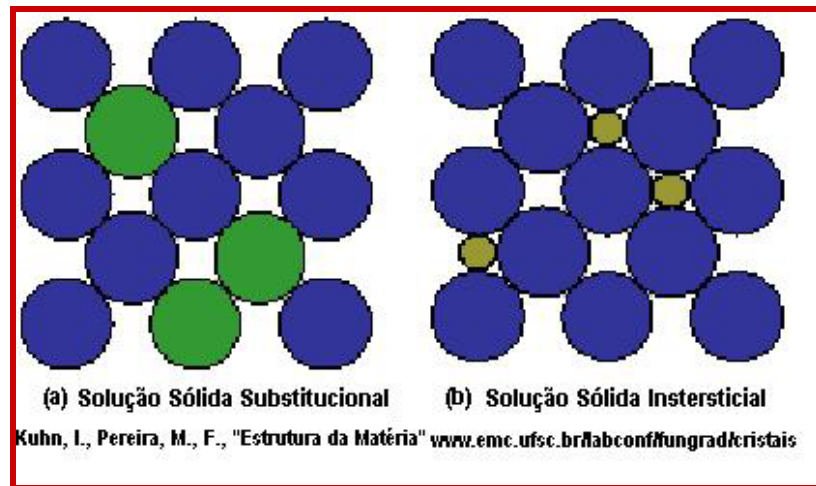
### **2.7.4 -Tipos de Soluções Sólidas:**

- **soluções sólidas substitucionais** - Os átomos de impureza estão localizados em posições normalmente ocupadas pelos átomos do cristal matriz. Eles "substituem" os átomos do cristal matriz e por isso são chamados de impurezas substitucionais.

- **Soluções sólidas intersticiais**- os átomos ocupam os espaços vazios na rede, formados por interstícios das ligações do átomo do cristal matriz.

**Importante:** As impurezas são classificadas por **aditivos** ou “**dopantes**” e que utilizam os defeitos formados no cristal, para se difundirem na rede cristalina do cristal matriz.

A Figura 2.12 [48], ilustra duas representações esquemáticas dos tipos de soluções sólidas, sendo: (a) solução sólida substitucional e (b): solução sólida intersticial.



**Figura 2.12** – Representação esquemática da acomodação de átomos em soluções sólidas, substitucional (a) e intersticial (b) [48].

### 2.7.5 - Mecanismos de Difusão:

Partindo de uma perspectiva atômica, **difusão** é a migração passo a passo de átomos de sítios de rede para outros sítios. Na verdade, os átomos de materiais sólidos estão em movimento constante, e rapidamente mudam de posições. Para um átomo promover tal movimento, duas condições devem ser consideradas [51]:

(1) deve haver um sítio adjacente vazio, e,

(2) o átomo tem que ter energia suficiente para quebrar as ligações de seus átomos vicinais e então causar certa distorção na rede cristalina durante o deslocamento. Esta energia é vibracional.

À uma temperatura específica uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar movimentos difusivos, em virtude das magnitudes da

energia vibracional deles. Esta fração aumenta com o aumento da temperatura [51]. Dois tipos são geralmente são abordados:

- **Auto-difusão** - É aquela que ocorre entre os átomos do próprio material (Figura 2.12). Para que ocorra, vacâncias devem se criadas.

- **Interdifusão** - É aquela que ocorre entre os átomos do cristal matriz e os átomos que ocupam sítios vacantes ou interstícios. No caso da difusão por interstícios, este ocorre com maior velocidade, porque os átomos das impurezas são menores e existem mais interstícios do que vacâncias. O que revela a dependência da difusão com o tipo de impureza e o tipo de material base (matriz) é a temperatura.

#### **2.7.6 -Adição de Dopantes:**

Todos os mecanismos de entrada de dopante estão diretamente associados às distorções e/ou modificações na rede cristalina e aos balanços de carga elétrica para manter a neutralidade da rede. Por exemplo, ao dopar o PZT com o  $\text{La}^{+3}$ , este entra nos sítios A, ocupando os interstícios das ligações dos íons Pb, que foram criados pelas ligações octaedrais. Por ter maior valência, doa um elétron (dopante “doador”). Para compensar a carga em excesso, o  $\text{Pb}^{+2}$  se torna vacante, ou seja, cria uma vacância, para manter a neutralidade na estrutura [3]. Em realidade o dopante, sempre diferente dos íons da matriz, é uma impureza que ocupa o espaço interatômico (interstício) ou entra pelo mecanismo de criação de vacância, que é um “buraco” na rede, criado pelo íon ao qual o sítio foi ocupado. Vacâncias e interstícios são defeitos pontuais de extrema importância para a interdifusão dos átomos, isto é, para o movimento dos átomos de um material dentro de outro material. É o que ocorre na rede cristalina de uma solução sólida.

Dopantes composicionais (que dão origem a diversas composições) são divididos em 2 categorias: Isovalentes e aliovalentes, que se subdivide em 4 grupos: Isovalentes, doadores, aceitadores e aditivos de valência variável [6].

#### **2.7.7 -Substituições na Estrutura do Titanato Zirconato de Chumbo (PZT):**

Os **doadores possuem carga maior** ao do íon que irá substituir, portanto, **doa elétrons**. Já os **aceitadores possuem carga menor** que a do íon da matriz, **recebem elétrons**, portanto, são **receptores ou aceitadores**. Os **isovalentes**, substituem os íons, não geram vacâncias (defeitos na rede), mas participam do balanço de cargas. A grande vantagem da adição de modificadores e dopantes é a



influência desses nas propriedades elétricas e piezelétricas do PZT, onde há uma relação direta à microestrutura das composições [6, 9,15,52]. A idéia de se produzir cerâmicas piezelétricas modificadas com aditivos, teve como objetivo principal, a melhoria do desempenho e eficiência piezelétrica, mas segundo dados bibliográficos, a dopagem acidental (contaminações de impurezas de reagentes e processamento) contribuiu para a ampliação de estudos de substituintes na rede perovskita. Atualmente, não existe mais aplicações com pós não-modificados.

Jaffe e colaboradores [9] foi um dos precursores do estudo com pós do tipo PZT usando aditivos.

Baseados nos estudos relacionados a microestrutura, dopantes e propriedades (elastodielétricas e piezelétricas), é que o Departamento de Defesa (Department of Defense - DoD) da Marinha Americana, padronizou através da Norma DoD-STD –MIL -SH -1376 (1971), 6 tipos de pós cerâmicos para transdutores eletroacústicos. Com isso, não somente a indústria naval para fins militares, mas também a indústria para fins civis segue as regras de padronização [2].

Os pós são classificados por algarismos romanos, com a palavra “Navy” na frente, seguido do número. São eles: Navy – tipo I, Navy – tipo II, Navy – tipo III, Navy – tipo IV e Navy – tipo VI. Exceto o Tipo IV, cuja composição é de BaTiO<sub>3</sub>, os demais tipos são composições modificadas de PbZrTiO<sub>3</sub> (PZT).

Os tipos padronizados de cerâmicas I, II e III, vistos na Tabela II, cobrem mais de 90% das aplicações em transdutores hidroacústicos [8]. As composições são variações do PZT, usando-se dopantes (aditivos) para modificar as propriedades químicas, físicas, elétricas e piezelétricas, e são tratados como “PZTs Modificados ou dopados” [3] . Sua composição irá variar de acordo com sua aplicação, sempre se baseando nas “Normas Mil”.

Segundo especificações das Normas Mil, as principais características dos pós do tipo I, II, III, V e VI, são [2]:

**Tipo I** - Tem baixa perda dielétrica, elevado fator de qualidade mecânica (Qm), o coeficiente de acoplamento razoavelmente bom e elevadas propriedades mecânicas e elétricas de deformação. é geralmente recomendado para aplicações acústicas de média e alta potência. Sua resistência à despolarização a altos campos elétricos e/ou estresse mecânico, faz este tipo de PZT útil para aplicações acústicas submersas. **Ideal para dispositivos eletroacústicos como projetores, que requerem alta potência e baixa frequência.**

**Tipo II** - PZT modificado desenvolvido para promover alta constante dielétrica, baixa taxa de envelhecimento, alta permissividade, é caracterizado por elevada

sensibilidade, e tempo de estabilidade.. **Ideal para hidrofones de alta sensibilidade ou outros dispositivos de recepção. Incluindo também, acelerômetros, medidores de pressão etc.**

**Tipo III-** Composição similar ao Tipo I, mas largamente utilizada para promover máxima estabilidade para altos campos e altas pressões de operação. Tem um fator de qualidade mecânica elevado, possui uma maior resistência a despolarização, baixa perda dielétrica e possui a capacidade de operar à potência máxima. **O material é adequado para as aplicações que requerem acionamento elétrico elevado, como por exemplo, transdutores para altas profundidades marítimas.**

**Tipo V** - Composição intermediária entre os Tipos II e VI. Tem constante dielétrica elevada combinada com as constantes piezelétricas relativamente elevadas de tensão elétrica e de carga. **Útil para hidrofones e projetores acústicos de baixa potência.**

**Tipo VI** - Composição similar ao Tipo II, possui constante dielétrica alta, fator de acoplamento e a constante piezelétrica “d” elevados, mas é apropriado somente para operações a baixas temperaturas, pois tende a baixar a temperatura de Curi ( $T_c$ ). **Ideal para hidrofones de alta sensibilidade que operam a baixas temperaturas.**

**Modificações Composicionais:** Como já descrito anteriormente, a estrutura perovskita, possui sítios que permitem a introdução de íons substituintes, porém não é feito só baseando-se no raio iônico e no Fator de Tolerância de Goldschmidt -  $t_p$  [36] deve se levar em conta à funcionalidade desse substituinte, visto que, para cada aplicação, sobretudo, em transdutores, necessita-se de propriedades com valores mais altos ou mais baixos.

**Substituições Isovalentes:** Possuem a mesma valência do cátion a ser substituído, por isso não há criação de **vacâncias**, criadas na substituição por íons substituintes de maior ou menor valência e, para que isso ocorra, é necessário que o íon substituído apresente estado volátil, à temperaturas relativamente baixas, inclusas no processo de sinterização.

**Cátions Isovalentes [6]:**  $Sr^{2+}$  - 1,27 Å e  $Ca^{2+}$  - 1,02 Å, substituem o  $Pb^{2+}$  - 1,32 Å  
 $Sn^{4+}$  - 0,74 Å substitui o  $Zr^{4+}$  - (0,79 Å) ou o  $Ti^{4+}$  (0,68 Å)

**Substituições Aliovalentes:** São aqueles que criam vacâncias de  $Pb^{2+}$  ou de  $O^{2-}$ . Na citada rede cristalina, os “íons vacantes”, são chumbo,  $Pb^{2+}$  (cátion) e oxigênio -  $O^{2-}$  (ânion). Os sítios B ( $Zr/Ti^{4+}$ ) não criam vacâncias na faixa de sinterização do PZT (até~ 1300 °C), mas os **íons aditivos**, substituem esses, **criando vacâncias de  $Pb^{2+}$  ou  $O^{2-}$ ,**

onde vacâncias de Pb são criadas nos sítios **A** (sítios do  $\text{Pb}^{2+}$ ) e vacâncias de  $\text{O}^{2-}$  são criadas nos sítios **O** (sítios do  $\text{O}^{2-}$ ).

**Vacância nos sítios de  $\text{Pb}^{2+}$ :** São classificados como **doadores**, pois geralmente têm cargas maiores que o  $\text{Pb}^{2+}$ , também são denominados “*amolecedores*”, pois facilitam a polarização (reorientação dos domínios ferroelétricos), podem substituir o  $\text{Pb}^{2+}$ , criando vacâncias de  $\text{Pb}^{2+}$ , mas também podem substituir átomos de  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ , onde também criam vacâncias de  $\text{Pb}^{2+}$ .

**São doadores [6]:**  $\text{Nb}^{+5}$  - 0,69 Å      **substitui** o  $\text{Zr}^{4+}$ (0,79 Å) ou o  $\text{Ti}^{4+}$  (0,68 Å)  
 $\text{La}^{3+}$  - 1,02 Å      **substitui** o  $\text{Pb}^{2+}$  (1,32 Å).

**Vacância nos sítios de  $\text{O}^{2-}$ :** São classificados como aceitadores, pois geralmente têm cargas menores que os íons substituídos, também são denominados “*endurecedores*”, pois dificultam a polarização, substituem tanto o  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ , quanto o  $\text{Pb}^{2+}$ .

**São aceitadores:**  $\text{Fe}^{3+}$  - 0,83 Å      **substitui** o  $\text{Zr/Ti}^{4+}$   
 $\text{K}^{+}$  - 1,33 Å      **substitui** o  $\text{Pb}^{2+}$

### 2.7.8 - Influência dos Dopantes nas Propriedades do PZT- Efeitos de dopagem :

**Substituições isovalentes:** Têm o efeito de baixar o Ponto Curie em até 9,5 °C, por cada mol% adicionado, como consequência aumenta a constante dielétrica à temperatura ambiente além de aumentar a permissividade. Aumentam moderadamente o fator de acoplamento planar. O fator de qualidade mecânico, pode aumentar, ou até mesmo baixar, dependendo das condições de polarização [9].

**Substituições com doadores:** Substituindo  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $(\text{Zr/Ti})^{4+}$  por íons de mais alta valência, tais como  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{La}^3$ ,  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  ou  $\text{Ta}^{5+}$  que produzem vacâncias nos sítios A através de compensações de carga. Por exemplo, a incorporação de dois íons  $\text{La}^{3+}$  dentro da rede cria uma vacância de Pb [15]. A eletroneutralidade é mantida pela volatilização de PbO durante a sinterização e portanto não induz mudança de valência para o íon do sítio B ( $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$ ) como deve ser o caso para  $\text{BaTiO}_3$  [9].

Os balanços de carga ocorridos no cristal, sofrem influência direta do tamanho de grão. O dopante  $\text{Nb}^{+5}$ , por exemplo, inibe o crescimento de grão, acelerando a densificação, pois ocorre um aumento na energia superficial,

aumentando a interdifusão atômica a nível de célula unitária, é quando o dopante, entra na rede cristalina, e passa a atuar nas paredes dos domínios ferroelétricos propiciando a maior movimentação das paredes de tais domínios [15].

Não causam maiores alterações no Ponto Curie, embora isso dependa da substituição específica, que as vezes pode ocorrer diminuição no  $T_c$ . O volume da resistividade (concentração de dipolos dentro dos domínios ferroelétricos) aumenta de  $10^3$  para  $10^{13}$ , o PZT é condutor do tipo  $p$  [45].

Segundo GERSON [45], devido a condução “de salto” do elétron não ser induzida, o efeito do aditivo é agir como “doador” e deste modo neutralizar a condução tipo  $-p$  intrínseca de PZT não dopado.

A presença de vacâncias no sítio **A** facilita enormemente o alívio do estresse interno através de mais fácil movimentação das paredes de domínios, o que explica porque estes materiais mostram excepcional baixa taxa de envelhecimento, visto que a rigidez dielétrica é baixa, o que propicia a compliância elástica e dielétrica (maior elasticidade para o realinhamento dos dipolos). Porém todas essas vantagens estão associadas a um fator de perda, classificado de fator de dissipação, que é proporcional a essas propriedades [9,15].

O aumento do movimento da parede de domínio (promovido pela geração de vacâncias nos sítos **A**) também reduz o campo coercitivo ( $E_c$ ) requerido para alinhamento dos domínios, com isso apresenta uma polarização remanescente elevada ( $P_r$ ), onde o volume de resistividade também é maior, conseqüentemente os valores de  $K_p$  são bem mais altos. Aditivos de vacância nos sítios **A** (sítios dos íons Pb) são freqüentemente chamados de “amolecedores”.

Em contrapartida, os valores do fator de acoplamento mecânico, ou fator de qualidade mecânica- $Q_m$ , são baixos. Donde se explica a baixa resposta de transdução de equipamentos projetados com cerâmicas utilizando tais composições.

A condutividade elétrica intrínseca [9, 45] dos materiais de PZT é do tipo- $p$  devido à existência de vacâncias na rede nos sítios A, uma vez que essas vacâncias atraem elétrons para completar as camadas eletrônicas dos oxigênios que as rodeiam, atuando assim como aceitadores e criando os defeitos eletrônicos (buracos) na rede perovskita, de acordo com a Equação 2.3 [9]:



Tais defeitos descritos na equação acima, são os responsáveis pela condutividade do tipo  $-p$ . A substituição de  $Pb^{+2}$  por  $La^{+3}$  ou de  $(Zr, Ti)^{+4}$  por  $Nb^{+5}$ , por exemplo, contribuem com elétrons e portanto reduzem a condutividade do tipo  $-p$  (intensa produção de defeitos eletrônicos), de acordo com a lei de ação de massas,

que rege o equilíbrio entre a concentração de elétrons e defeitos (deve permanecer constante).

**Substituições com aceitadores:** Efeito contrário ocorre com os aceitadores por substituição de íons de mais baixa valência nos sítios A e B, uma série diferente de propriedades pode ser obtida, opostas em efeito de aditivos que causam vacância A. Os aceitadores são geradores de vacâncias de Oxigênio ( $V_O$ ),

A Adição de  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Sc^{3+}$  diminuem a concentração de espécies  $V_A$  e causa um aumento na concentração de espécies  $V_O$ . Associado com estas vacâncias no sítio O está uma ligeira diminuição nas dimensões da célula unitária o que se supõe contribuir para o aumento no esforço do campo coercitivo ( $E_c$ ). Embora o ferro também iniba o crescimento de grão e propicie a densificação [16], não fornece mobilidade para as paredes dos domínios, devido a compensação de carga necessária, o que dificulta a permissividade e conseguinte aumento das forças coercitivas [9], o que dificulta a reorientação dos domínios na polarização, mas a dopagem com  $Fe^{+3}$  pode ser muito propícia, visto que a baixa permissividade, provoca um aumento no  $Q_m$ , muito útil para transdutores de alta potência. A compensação e estabilidade podem ser adquiridas com a dopagem com um isovalente por exemplo, o  $Sr^{2+}$ .

Os aceitadores são geralmente adicionados à composições usadas em altas impulsões elétricas, dispositivos que requerem baixa perda dielétrica e onde longo período de estabilidade contra campos de despolarização é requerido [53].

Os cátions  $K^+$  (sítios A),  $Mg^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$  e  $Fe^{+3}$  (sítios B), não alteram o Ponto Curie, produzem baixa permissividade, o volume de resistividade gerado é baixo, o  $K_p$  pode sofrer uma redução em seus valores. Alteram moderadamente o fator de qualidade mecânico ( $Q_m$ ), mas em alguns casos aumentam consideravelmente o  $Q_m$  [9], como por exemplo, a entrada de  $Fe^{3+}$  na rede.

Devido a tais aditivos funcionarem como “aceitadores”, a condutividade elétrica é um tanto mais alta relativa ao PZT não dopado, daí a dificuldade durante a polarização. Donde se explica a denominação “endurecedores”.

A rede tipo perovskita pode ser interpretada como uma disposição tridimensional de íons oxigênio em contato com os íons metálicos que ocupam os interstícios, por esses oxigênios parece claro que só se pode produzir pequenas concentrações de vacâncias de oxigênio sem que apareça novas fases. Além disso, o surgimento de vacâncias de oxigênio tende a contrair a célula unitária e a distorcê-la,

esse fenômeno parece contribuir com um aumento no  $Q_m$  e no campo coercitivo ( $E_c$ ), assim como uma ligeira redução na constante dielétrica. É importante frisar, que o fator de dissipação diminui ligeiramente, ainda que a condutividade seja maior. O que indica a causa das perdas dielétricas à baixas frequências e temperaturas é o movimento das paredes de domínio, que no caso dos aditivos aceitadores é possui menos mobilidade que em composições sem modificação, ou modificada com íons doadores. Isso se deve principalmente à presença de vacâncias de oxigênio.

A substituição com íons aceitadores diminui a concentração de elétrons, o que aumenta a condutividade do tipo-p (produz mais defeitos eletrônicos). Experimentalmente, sabe-se que essa condutividade é de uma ordem de magnitude, já que o aumento do número de defeitos está limitado pelo aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, de acordo com a relação da Equação 2.4 [9]:



**Características de composições usando endurecedores:** Mantém a temperatura de frequência de ressonância ( $f_r$ ), estável por muito mais tempo, do que os isovalentes e os amolecedores. O que explica sua aplicação em transdutores para profundidades marítimas e uso contínuo, como os sonares usados em submarinos, por exemplo.

A Tabela 2.2, resume algumas das melhorias das propriedades elastodielétricas em função das modificações efetuadas no PZT, além de correlacionar tais modificações com as características das composições “tipo Navy”, bem como suas aplicações específicas para hidrofones (tipo II) e projetores (tipo I e III) Os tipos padronizados de cerâmicas I, II e III, vistos na Tabela abaixo, cobrem mais de 90% das aplicações em transdutores hidroacústicos [2, 8-9].

**Tabela 2.2– Influência da adição de dopantes nas propriedades elásticas e dielétricas do PZT [2,8-9].**

Aditivos <b>ISOVALENTES</b> – Não criam vacâncias mas participam do balanço de cargas. <b>NAVY TIPO I - dop com</b>  <b>Sr<sup>+3</sup> PZT duro (“hard”)</b>		Aditivos <b>DOADORES</b> - Criam vacâncias nos sítios A (Pb <sup>+2</sup> ) (Amolecedores) <b>NAVY TIPO II - dop com</b> <b>Nb<sup>+5</sup></b>  <b>PZT Macio (“soft”)</b>		Aditivos <b>ACEITADORES</b> - Criam vacâncias nos sítios O (O <sup>-2</sup> ) (Endurecedores) <b>NAVY TIPO III - dop com</b> <b>Fe<sup>+3</sup></b>  <b>PZT muito duro (“very hard”)</b>	
Sn <sup>+4</sup> - Entram nos sítios-B:(Zr/Ti <sup>4+</sup> )	Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> Entram nos Sítios A:(Pb <sup>+2</sup> )	Nb <sup>+5</sup> , Ta <sup>+5</sup> , Sb <sup>+5</sup> Entram nos sítios-B:(Zr/Ti <sup>4+</sup> )	La <sup>+3</sup> , Bi <sup>+3</sup> , Th <sup>+4</sup> Entram nos Sítios-A: (Pb <sup>+2</sup> )	Sc <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Mg <sup>+2</sup> Entram nos sítiosB:(Zr/Ti <sup>4+</sup> )	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> Entram nos Sítios-A:(Pb <sup>+2</sup> )
Aumento da constante dielétrica –K <sub>33</sub> (ε <sub>r</sub> ) à temperatura ambiente.		Aumento da constante dielétrica-K <sub>33</sub> (permissividade relativa- ε <sub>r</sub> )		Diminuição da constante dielétrica-K <sub>33</sub>	
Redução da perda da tangente -δ(perda dielétrica)		Aumento da perda da tangente -δ		Redução da perda da tangente -δ	
Aumento relativo do – Kp		Aumento do fator de acoplamento planar -Kp		Diminuição do fator de acoplamento planar –Kp	
Baixa deformação elástica (S), mas não é acentuada , como nos aceitadores.		Aumento da compliância elástica -S (redução da rigidez dielétrica-C).		Aumento da rigidez dielétrica – C (dificulta a deformação elástica –S)	
Não apresenta mudanças significativas.		Baixos fatores de qualidade mecânica- Qm e baixa amplitude		Altos fatores de qualidade mecânica Qm e alta amplitude.	
Aumento pouco significativo de Ec, Mas apresenta uma certa dificuldade de polarização		Diminuição do campo coercitivo-E <sub>C</sub> , facilitando a polarização.		Aumento de E <sub>C</sub> , dificultando a polarização e a despolarização, promove o aumento da P <sub>r</sub>	
Reduz a temperatura de transição em até 9 °C, (T <sub>C</sub> ) * O que promove o aumento de ε <sub>r</sub> à temp. ambiente. T <sub>C</sub> > 310°C		Não há mudanças no Ponto Curie- T <sub>C</sub> (embora isso dependa de substituição específica) . T <sub>C</sub> > 330°C		Não há mudança significativa no Ponto Curie - T <sub>C</sub> T <sub>C</sub> > 290°C	
Aumento relativo da linearidade e capacidade de transdução.		Baixa linearidade e pouquíssima capacidade de transdução.		Aumento da linearidade e capacidade de transdução .	
Aplicações acústicas de média e alta potência (projetores)		Aplicação: Hidrofonos de alta sensibilidade		Aplicação: Projetores de alta potência e desempenho eletro-acústico	

### 2.7.9 -Condutividade Elétrica :

A teoria da condutividade elétrica de íons, abrange a teoria da semicondutividade ou seja, os semicondutores intrínsecos e os semicondutores extrínsecos ditam o comportamento eletrônico de balanço de cargas e entrada de dopantes, pois são responsáveis pela “produção” de defeitos eletrônicos. Para entender tais termos é preciso compreender os mecanismos que ocorrem a nível de condutividade elétrica na rede cristalina e de entrada de impurezas (difusão de íons na rede). São eles:

**Semicondutores Intrínsecos [54]:** A condutividade elétrica é definida pela estrutura eletrônica do material puro, ou seja, são as interações que ocorrem devido ao balanço de cargas e a mobilidade dos cátions e ânions da matriz cristalina através dos defeitos criados, não há entrada de impurezas intencional (1 parte para  $10^{10}$ ). A resistividade é relativamente alta. Nos Semicondutores intrínsecos:  $n=p$  Ambos elétrons e defeitos, são condutores

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad (2.5)$$

onde:  $n$ : número de elétrons de condução por unidade de volume

$p$ : concentração de defeitos na banda de valência por unidade de volume(BV)

$\mu$  : mobilidade dos elétrons ( $\mu_e$ ) e mobilidade dos defeitos( $\mu_h$ )

Em um semicondutor intrínseco, o defeito é produzido pela promoção de cada elétron à banda de condução, portanto  $n=p$ .

$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_e + \mu_h) \quad (2.6)$$

O número de portadores ( $n,p$ ) é controlado pela excitação térmica através da banda de condução:

$$n = p = C \exp (-E_g / 2 kT) \quad (2.7)$$

onde :  $C$  = Constante do material

$E_g$  = Magnitude da banda de condução

**Semicondutores Extrínsecos [54]:** A condutividade elétrica é definida pelos átomos de impurezas que entram na estrutura. Suas propriedades (elétrons, concentrações de defeitos eletrônicos e conseqüentemente a condutividade), são produzidas sob encomenda com um propósito específico, pela adição intencional de elementos



impuros. A essa condutividade controlada pela adição de átomos impuros dá-se o nome de “**Dopagem**”

Ao contrário dos semicondutores intrínsecos, um semiconductor extrínseco pode ter diferentes concentrações de defeitos e de elétrons. São chamados de tipo- $p$  se for maior que  $n$  e tipo- $n$  se for maior que  $p$ , ou seja, se a concentração de defeitos for maior que a de elétrons é do tipo  $-p$  e ao contrário, se a concentração de elétrons for maior que a de defeitos, é do tipo  $-n$ .

Como dito anteriormente, a condutividade de semicondutores extrínsecos pode ser elaborada ou planejada pela adição de átomos de impurezas, cujas quantidades são adicionadas em concentrações mínimas, esse processo intitulado dopagem, apresenta dois métodos de adição: **por difusão e implantação de íons**.

**Semicondutores extrínsecos do tipo  $-n$**  : Por terem mais elétrons que os átomos da matriz, os semicondutores extrínsecos do tipo  $-n$  são condutores de elétrons que estão em excesso e são produzidos por impurezas substitucionais que possuem mais elétrons de valência por átomo do que o íon semiconductor da matriz. **Impurezas que produzem elétrons de condução em excesso são chamados de “doadores”**

**Ex:** O  $\text{La}^{+3}$ , entra na rede perovskita com  $1 e^-$  a mais que o  $\text{Pb}^{+2}$ , além de criar vacâncias de Pb. O  $\text{Nb}^{+5}$  entra na rede do  $(\text{Zr,Ti})^{+4}$ , também com  $1 e^-$  a mais, e cria vacâncias de Pb, em relação a esse cátion, o Nb tem em excesso  $3e^-$  para doar.

**Semicondutores extrínsecos do tipo  $-p$** : Por terem menos elétrons do que os átomos da matriz, os semicondutores extrínsecos do tipo  $-p$  são responsáveis pelos defeitos que são produzidos pelas impurezas substitucionais as quais possuem menos elétrons por átomo do que o íon da matriz. Uma ligação com o átomo vizinho é incompleta e pode ser vista como um defeito fracamente ligado ao átomo de impureza. **Impurezas deste tipo, recebem o nome de “aceitadores”**.

**Ex:** O  $\text{K}^+$  entra na rede do  $\text{Pb}^{+2}$  e tem  $1e^-$  a menos. Já o  $\text{Fe}^{+3}$ , que entra na rede do  $(\text{Zr,Ti})^{+4}$ , também tem  $1 e^-$ . Ambos criam vacâncias de  $\text{O}^{-2}$ .

*Embora o PZT não seja um semiconductor e sim um isolador, devido ser um material dielétrico, o comportamento de condução iônica é exatamente igual ao dos semicondutores [54].*

## 2.8 - Polarização:

Em geral devido aos valores das propriedades de um cristal depender da direção de medida, o cristal é descrito como anisotrópico em relação a uma determinada propriedade. Por exemplo, cristais cúbicos são ópticamente isotrópicos, embora sejam anisotrópico em relação a elasticidade. Devido a uma cerâmica ser composta de um grande número de cristalitos orientados aleatoriamente, normalmente seria esperado que fosse isotrópica em suas propriedades. **A possibilidade de se alterar a direção da polarização espontânea nos cristalitos de uma cerâmica, tornando-a capaz de comportamentos piezelétrico, piroelétrico e eletroótico deve-se ao processo chamado de polarização elétrica.** Esse processo consiste na aplicação de um campo elétrico estático sob condições apropriadas de tempo e temperatura, alinhando o eixo polar na mesma direção do campo elétrico, ajustando de acordo com o ambiente local e a estrutura cristalina permitir.

Para que determinadas classes de cerâmicas policristalinas ferroelétricas adquiram propriedades piezelétricas, é necessário a reorientação dos domínios ferroelétricos. Para que isso ocorra, um campo elétrico muito intenso deve ser aplicado de tal forma que os eixos polares dos cristais ferroelétricos dessa cerâmica, reorientem-se em direções (permitidas pela simetria) na direção do campo aplicado. O alinhamento deve ser o próximo possível [9,55].

A estrutura tetragonal 4mm ou seja, o elemento de simetria 4mm, não-centrossimétrico [56], permite 6 direções (domínios  $90^\circ$  e  $180^\circ$ ), enquanto o romboédrico 3m, permite 8 posições (domínios  $71^\circ$ ,  $109^\circ$ , e  $180^\circ$ ), o que deveria portanto, permitir um alinhamento maior. Se cristalitos de ambas estruturas (composições morfotrópicas) estiverem presentes no ponto de transição ( $T_c$ ), onde eles podem ser transformados de uma para outra estrutura (célula unitária) pela aplicação de um campo elétrico, o número de direções cristalográficas, as alternativas sobem para 14 e o alinhamento extra obtido se torna de significância prática, como é o caso dos PZTs comerciais [42]. A Figura 2.6, seção 2.4.2 [29], mostra as distorções e as possibilidades de polarização.

### 2.8.1- Comportamento dos Domínios sob Indução de Campo Elétrico

(E):

Como os domínios são delimitados por “paredes” denominadas paredes dos domínios, que são os contornos desses. Cada dipolo da célula unitária, é influenciado

pelo vizinho, por isso um grande número de células unitárias de mesma direção interage mutuamente. A polarização induz o movimento dos contornos dos domínios ocorrendo então um crescimento dos domínios alinhados na direção do campo aplicado ( $E$ ). O processo de crescimento de tais domínios é reversível. A movimentação das paredes dos domínios ferroelétricos se dá ao mínimo campo ou tensão aplicados. A constante dielétrica de materiais ferroelétricos é superiormente maior que a constante de materiais não-ferroelétricos, e isso se deve a capacidade desses materiais de serem polarizados (orientação e reorientação dos dipolos de domínios ferroelétricos) [28].

HOFFMANN e colaboradores [47], estudaram a influência da distorção da rede cristalina na configuração dos domínios em três tipos de PZT dopados com  $La^{+3}$ . Uma composição com a razão Zr/Ti-45/55 (tetragonal), outra com a razão Zr/Ti-60/40 (romboédrico) e uma composição, classificada como “morfotrópica” de razão 54/46 em Zr/Ti. Os autores relatam que a distorção observada através de difratogramas de raios X, foi bem maior para o PZT tetragonal e o morfotrópico, o romboédrico não apresentou maiores variações. Analisando as configurações nas micrografias das espécies, observou-se que a composição tetragonal apresenta aumento de densidade de domínios significativamente maior que na espécie romboédrica e que isso está correlacionado a alta distorção da rede neste material. Observaram também, que à medida que a taxa de Zr aumenta, a distorção na rede diminui, fenômeno associado à alta simetria presente na estrutura. O PZT tetragonal indica uma forte contribuição do efeito extrínseco de tensões ocorridas na rede.

### **2.8.2 - Mecanismos Intrínsecos e Extrínsecos:**

Embora a base das teorias dos fenômenos que ocorrem no interior do grão de uma estrutura policristalina seja a mesma, os conceitos aplicados podem gerar alguns erros conceituais, como é o caso dos termos intrínseco e extrínseco.

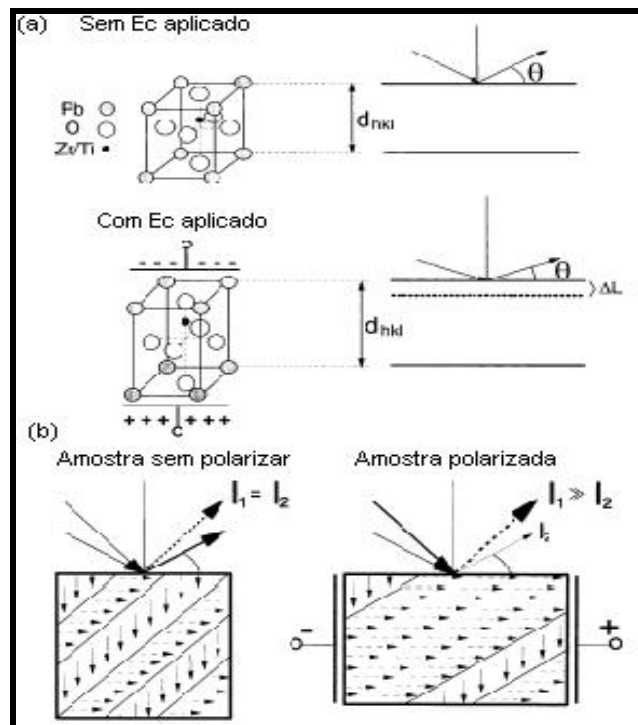
Os Semicondutores intrínsecos e extrínsecos foram abordados na seção 2.7.9, e estão relacionados aos tipos de condutores de elétrons (intrínsecos) e/ou geração de defeitos eletrônicos (extrínsecos) [54].

Quanto a essas contribuições, RANDALL [18] explica que em um sistema policristalino as propriedades dielétricas e piezelétricas são dependentes de ambos mecanismos, intrínseco e extrínseco.

“As contribuições intrínsecas são provenientes da troca relativa de íon/cátion que preserva a estrutura do cristal ferroelétrico. As contribuições extrínsecas remanescentes são o resultado da existência de paredes de domínio e dos defeitos dos dipolos após polarização”.

Os mecanismos extrínsecos, em termos de magnitude da permissividade dielétrica são processos termicamente ativados que podem ser congelados a temperaturas realmente muito baixas.

A Figura 2.13 [47], mostrada a seguir, esboça um modelo dos efeitos intrínsecos (a) e extrínsecos (b) que ocorrem na rede cristalina após polarização. A análise foi realizada, para separar os mecanismos de contribuição intrínsecos e extrínsecos [18] das forças macroscópicas que ocorrem nas composições tetragonais e romboédricas.



**Figura 2.13** – Medidas de raios-X em Difratorômetro de alta resolução feitas em composições de PZT tetragonais e romboédricas: (a) efeito intrínseco e (b) efeito extrínseco [47].

O autor narra que a contribuição intrínseca para a força atuante na rede, é causada pela deformação da célula unitária, que se manifesta por si própria na mudança do “deslocamento–d” (correspondente ao ângulo de deflexão). A

contribuição extrínseca (b) para a força de ação é atribuída ao movimento das paredes de domínios, que ao serem alinhados paralelos ao campo elétrico, aumenta em tamanho resultando em uma alta intensidade dos raios-X difratados em comparação com a outra orientação de domínios.

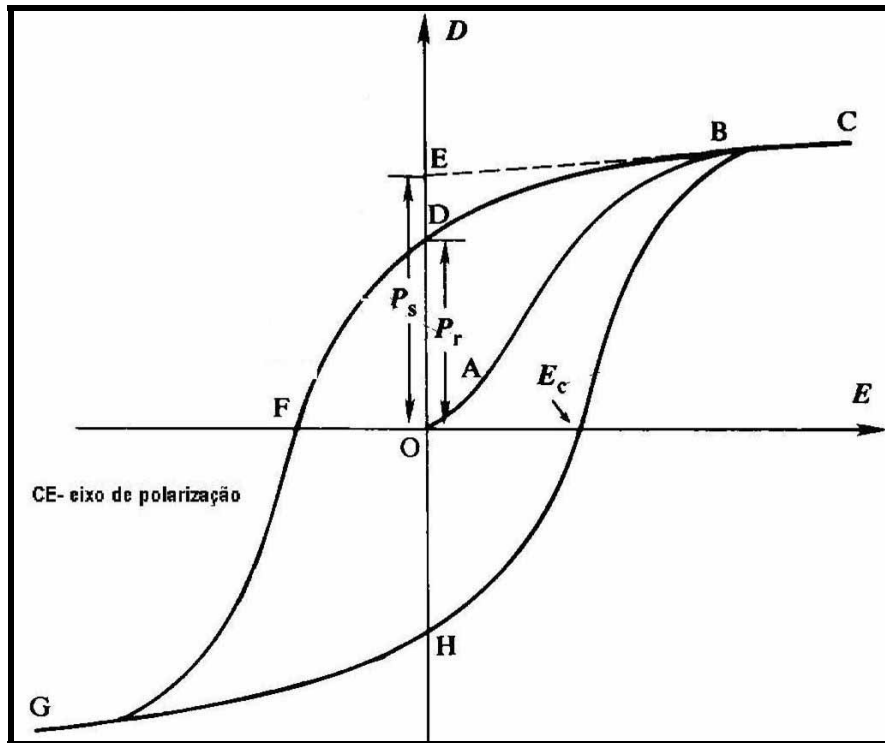
O PZT tetragonal também mostra um efeito intrínseco detectado sob indução do campo elétrico, as amostras de grão menores revelam um alto campo coercitivo ( $E_c$ ). Composição de PZTs “soft” morfotrópicas, apresentam forças que atuam nas distorções da rede cristalina bem maiores e isso se deve a coexistência de ambas as fases tetragonal e romboédrica (composições morfotrópicas) [47].

Dentre os diversos mecanismos para compreender a mobilidade dos domínios, bem como a estabilidade dos dipolos orientados, gerando portanto propriedades ideais, se encontra o entendimento minucioso da ação dos dopantes na microestrutura. *Mecanismo classificado como intrínseco quando se reporta ao cristal puro e condutividade extrínseca quando se reporta à entrada de átomos de impureza na rede cristalina* [18].

### 2.8.3 - Histerese Ferroelétrica :

Polarizar é por definição orientar os dipolos de um material dielétrico, que pode ser ferroelétrico, realinhados no sentido de um campo aplicado (eixo de direção ortogonal) [21].

A curva de histerese ferroelétrica ou “ciclo de histerese”, Figura 2.14 [24], descreve o comportamento não linear na troca da polarização em função do campo aplicado ( $E$ ), é a medição da polarização reversa que fornece o ciclo de histerese, que é “impressa” a medida que os domínios ferroelétricos são realinhados. A polarização aumenta, na proporção do campo ( $E$ ) aplicado, e os dipolos vão se alinhando em uma direção positiva, ( $OB$ ). Em altos níveis de campo elétrico, a polarização atinge uma saturação -  $P_{sat}$ . Essa polarização, não cai a zero (0) pois, quando  $E$  é retirado na posição zero do campo externo, alguns dos domínios permanecem alinhados na direção positiva, conseqüentemente o cristal exibirá uma polarização remanescente -  $P_r$ . O cristal não pode ser completamente despolarizado, até que um campo de magnitude ( $OF$ ) seja aplicado na direção negativa. **O campo externo necessário para reduzir a polarização a zero, é chamado de Campo Coercitivo  $E_c$ .** Se campo é aumentado a um valor mais negativo, a direção da polarização dá um salto, donde o ciclo de histerese é obtido. O valor da polarização espontânea  $P_s$  ( $OE$ ) é obtido pela extrapolação da curva sobre o eixo de polarização ( $CE$ ) [24].



**Figura 2.14** - – Histerese Ferroelétrica para um cristal ferroelétrico típico: Polarização versus Campo Elétrico [24].

## 2.9 -Teoria Dielétrica para Ferroelétricos:

Materiais dielétricos são isoladores ao qual contêm dipolos elétricos, positivos e negativos (carga) e são separados em um nível atômico ou molecular [54]. Esses materiais polarizam-se ao serem submetidos a um campo elétrico externo,  $E_0$ .

### 2.9.1- Classificação dos Materiais Dielétricos :

Os **dielétricos** podem ser divididos em duas classes, **polares e não polares**. Embora qualquer dielétrico possua dipolos, somente os polares possuem dipolos elétricos resultantes permanentes. Os não-polares possuem dipolos ocasionais, ou seja, quando sofrem ação de um campo elétrico externo [55].

Os **dielétricos polares** podem ser divididos entre **dielétricos lineares e não-lineares**, observados na aplicação de um campo elétrico:

- **Dielétricos Lineares** - Não apresentam dipolos com polarização espontânea ( $P_s$ ), ao retirar o campo elétrico aplicado.

- **Dielétricos Não-Lineares**- Ao contrário dos lineares, esses materiais exibem polarização espontânea ( $P_s$ ), em um dado intervalo limitado de temperatura

(antes da temperatura de transição, quando passa a fase paraelétrica), mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Os dipolos contidos nos domínios, que são regiões de polarização espontânea do grão, são orientados identicamente, formando ângulos definidos entre si, anulando a polarização média.

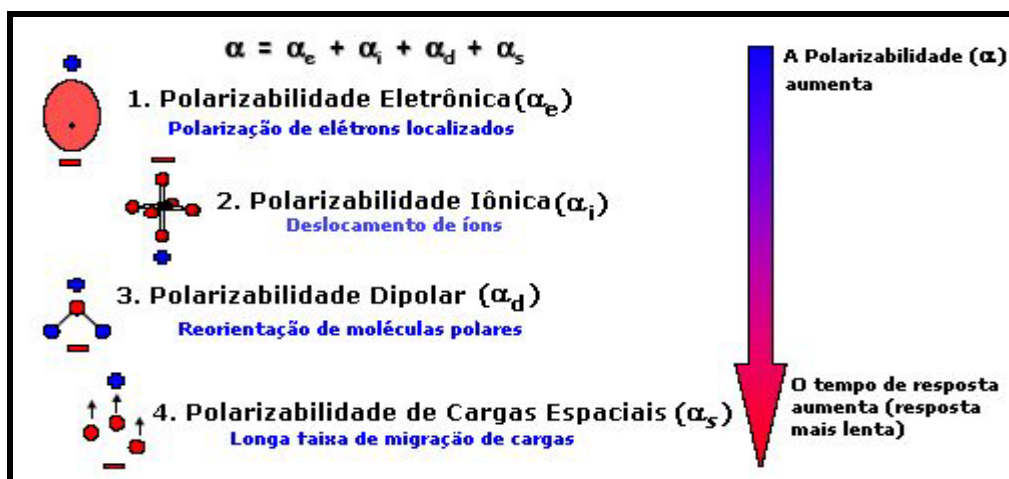
Esses materiais **dielétricos polares não-lineares**, recebem o nome de **ferroelétricos** [55].

### 2.9.2- - Polarizabilidade :

A polarizabilidade ( $\alpha$ ) é a soma de vários mecanismos de polarização. Ao polarizar um material dielétrico, não se pode considerar apenas o efeito macroscópico, pois o campo elétrico é aplicado efetivamente em cada grão, a nível atômico. O efeito é microscópico, são microprocessos inerentes à microestrutura [55]. A Equação 2.8, descreve os mecanismos que constituem a polarizabilidade dos materiais dielétricos:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (2.8)$$

A Figura 2.15 [29] define os quatro tipos de polarizabilidades que permitem a orientação dos dipolos, onde  $\alpha_e$  é a polarizabilidade eletrônica,  $\alpha_i$  a polarizabilidade iônica,  $\alpha_d$  é a dipolar e  $\alpha_s$  a polarizabilidade de cargas espaciais.



**Figura 2.15** – Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização dos quais resultam na polarização final de um dielétrico, a soma desses mecanismos gera a polarizabilidade [29].

**Origens da Polarização Elétrica** [22] - A Figura 2.15 [29], acima, descreve os mecanismos que originam a polarização de um material dielétrico:

**Polarização Eletrônica** – Quando um campo elétrico é aplicado, as nuvens eletrônicas criam um dipolo macroscópico.

**Polarização Iônica** – Quando um campo elétrico é aplicado, ânions são atraídos pelo anodo e cátions pelos catodos, criando dipolos.

**Distribuição de Cargas Espaciais** – A composição do material dielétrico macroscopicamente não polarizado é composta de multidomínios com dipolos orientados aleatoriamente. Ao se aplicar um campo elétrico, a reorientação dos dipolos ocorrerá, induzindo-os a uma polarização global. Essa polarização afetará todas as propriedades dielétricas e no caso do PZT, propriedades piezelétricas.

Embora a polarizabilidade ( $\alpha$ ) seja a soma de vários mecanismos de polarização, os materiais dielétricos ferroelétricos, recebem maior influência das contribuições de polarizabilidade iônica e eletrônica. ( $\alpha_e + \alpha_i$ ), justamente por possuírem dipolos elétricos, geradores de carga. A polarizabilidade iônica por exemplo, é muito intensa para materiais ferroelétricos, devido a esses não serem centrossimétricos, possuírem uma orientação linear (sempre na direção do campo  $-E$ , aplicado), e após polarização os dipolos se fixarem nos microdomínios, não mais deslocando-se [29].

**Tempo de relaxação ( $\tau$ )** - Os mecanismos de polarização apresentam uma certa inércia, conhecida também como tempo de relaxação ( $\tau$ ), para responder às mudanças do campo elétrico. Assim sendo, existe uma dependência da polarizabilidade com a frequência do campo aplicado. A reorientação dos dipolos em resposta a um campo aplicado é caracterizado por  $\tau$ , que é variável para cada tipo de polarizabilidade. No caso da polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_e$ ), a resposta é rápida e o tempo de relaxação ( $\tau$ ) pequeno. Já a polarizabilidade iônica ( $\alpha_i$ ), a resposta é mais lenta e portanto o tempo de relação é maior [29].

### **2.10- Efeito Piezelétrico Propriamente Dito:**

Os efeitos piezelétricos, mostrados na Tabela 2.3, são observados quando três forças atuam no cristal piezelétrico: campo elétrico ( $E$ ), tensão Mecânica ( $s$ ) e temperatura [57].



**Tabela 2.3 - Forças atuantes que contribuem para o efeito piezoeétrico [57].**

Força	Efeito
E	D - Deslocamento
s	e (x) – Deformação
T	s - entropia

O efeito piezoeétrico direto ocorre quando a polarização eléfrica é produzida por tensões mecânicas. A relação inversa do efeito piezoeétrico direto também é válida, ou seja o cristal se deforma quando é submetido a um campo eléfrica. Ambos efeitos são propriedades fundamentais idênticas manifestadas nos cristais.

Baseando-se nas forças que atuam diretamente no cristal rede cristalina perovskita), e os efeitos que por elas são causados, pode-se escrever que [57] :

Deslocamento Dielétrico, “D”, causado por uma tensão é o **EFEITO PIEZELÉTRICO DIRETO**.

Deformação, “e”, causada por ação de campo eléfrica é o **EFEITO PIEZELÉTRICO INVERSO**.

### 2.10.1 – Equação de Estado:

A piezeletricidade é a criação adicional de uma carga eléfrica no material quando uma tensão é aplicada, é o efeito piezoeétrico direto. A carga criada é proporcional à força e é de sinal contrário para a compressão e para expansão. Quando o deslocamento eléfrica **D** (medida da carga armazenada ou polarização a um dado campo eléfrica por unidade de área) e a tensão T cessam, pode-se então escrever:

$$D=Q/AdT \quad (2.9)$$

$$D=dT \quad (2.10)$$

Já o efeito piezométrico inverso é produzido quando um campo elétrico **E** produz uma deformação mecânica proporcional **S**, expansão ou contração, dependendo da polaridade [9], onde se pode escrever:

$$S=dE \quad (2.11)$$

Para ambos os efeitos, direto e inverso, a constante de proporcionalidade, denominada “**constante piezométrica - d**”, é numericamente idêntica:

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E} \quad (2.12)$$

**Magnitudes Tensoriais-** Através das equações de estado relacionam: variáveis elásticas, tensões e deformações.

**Magnitudes Vetoriais** – Também através das equações de estado relacionam as variáveis elétricas, campo, deslocamento [55].

$$D=dT+\epsilon^T E \quad (2.13)$$

$$S= s^E T+ dE \quad (2.14)$$

As Equações 2.13 e 2.14 , descrevem “s” como constante elástica ou “compliance elástica”, e os termos  $( )^E$  e  $( )^T$  , representam campo elétrico e tensão constante, respectivamente

### 2.10.2 - Medida da Eficiência Piezométrica de um Material:

A habilidade das cerâmicas piezométricas de serem polarizadas devido a efeitos mecânicos e de se deformarem sob a ação de campos elétricos, permite que sejam consideradas como conversores de energia eletromecânica. A eficiência de tais conversores é dada pelo fator de acoplamento eletromecânico K, ao qual, mede a raiz quadrada da fração de energia mecânica convertida em energia elétrica em cada ciclo, ou vice-versa. Onde:

$$K^2 = \frac{\text{energia mecânica convertida em elétrica}}{\text{energia mecânica fornecida}} \Rightarrow \text{Efeito Direto} \quad (2.15)$$

ou,

$$K^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em mecânica}}{\text{energia elétrica fornecida}} \Rightarrow \text{Efeito Inverso} \quad (2.16)$$

A capacidade de transformar energia elétrica em energia mecânica e vice-versa, não é completa, ou seja, materiais piezelétricos não convertem 100 % de energia elétrica em mecânica e nem energia mecânica em elétrica, mede-se então a extensão dessas transformações. Sendo assim, K, sempre será menor que uma unidade ( $K^2 < 1$ ), donde se explica ter valores de 0 a 1 [55].

Quanto maior o valor do fator de acoplamento, maior será a capacidade de transdução do material cerâmico [8].

### **2.11- Propriedades e Constantes Piezelétricas:**

As propriedades de uma cerâmica piezelétrica são definidas pelos coeficientes piezelétricos, dielétricos e elásticos, dados como uma função do estado de polarização da cerâmica (só após serem polarizadas, adquirem as propriedades piezelétricas) [58-9]. Tais propriedades são divididas em propriedades físicas, dielétricas e propriedades eletromecânicas (piezelétricas), onde são estabelecidos os parâmetros piezelétricos [60].

Muitas das propriedades piezelétricas são derivadas de princípios físicos que, embora básicos, envolve dificuldades de operações mecânicas ou elétricas. Porém, fórmulas criadas para relacionar essas propriedades com as medidas quantificadas dos efeitos piezelétricos, facilitam as medidas físicas [58].

#### **2.11.1- Propriedades Físicas [9,19,34,61]:**

- **Temperatura de Curie ou Ponto Curie-  $T_c$**  - O ponto de Curie é a máxima temperatura absoluta de exposição para qualquer cerâmica piezelétrica. Cada cerâmica tem seu próprio ponto de Curie. Quando o elemento cerâmico é aquecido acima do ponto de Curie, todas as propriedades piezelétricas são perdidas (item 2.1.4, pág.8). Na prática, a temperatura de operação deve estar substancialmente abaixo do ponto de Curie.

- **Módulo de Young -  $Y$**  - É medida da elasticidade da cerâmica. Em uma definição operacional pode ser descrito pela força aplicada por unidade de área

(tensão) no material, dividido pela deformação fracionária na direção da tensão aplicada.

$$Y_{ij} = (s_{ij})^{-1} = \frac{T}{S_j} \text{ (Newton/m}^2\text{)} \quad (2.17)$$

- **Complância – s** – É definida como a deformação provocada por uma tensão mecânica, produzida por unidade de tensão elétrica. A complância é o recíproco do modo de elasticidade, “C” [19, 61, 62].

$$s_{ij} = \frac{\text{Deformação na direção } i}{\text{pressão na direção } j} = \frac{S_i}{T_j} \text{ (m}^2\text{/Newton)} \quad (2.18)$$

A complância, é o inverso de rigidez dielétrica, pois é o modo elástico dos efeitos piezelétricos, a rigidez, representa a dureza no processo de polarização [62].

- **Modo de Elasticidade – C** – Recíproco da complância, tem efeito inverso.

$$c_{ij} = \frac{\text{pressão na direção } i}{\text{Deformação na direção } j} = \frac{T_i}{S_j} \text{ (Newton/ m}^2\text{)} \quad (2.19)$$

- **Qualidade Mecânica – Q<sub>m</sub>** – É um número adimensional ao qual fornece a qualidade da cerâmica como um oscilador harmônico. É o recíproco do fator qualidade mecânico a úmido. O análogo elétrico (em um circuito equivalente) é a razão entre a reatância e a resistência. O Q<sub>m</sub> mecânico está relacionado à geometria e as dimensões das amostras, assim como à nitidez de peças ressonantes.

- **Máxima Temperatura Operacional** – Para que a cerâmica não sofra qualquer perda de suas propriedades piezelétricas, existe um determinado limite de temperatura superior sob o qual a cerâmica pode ser operada seguramente; esta temperatura é especificada para a partir dos tipos de substâncias da cerâmica.

- **Limitações da Temperatura** - Enquanto a temperatura de operação aumenta, o desempenho piezelétrico do material diminui, até a despolarização completa e permanente que ocorre na temperatura de Curie do material. A limitação da temperatura do material diminui quanto maior a operação contínua ou exposição. Em temperaturas elevadas, o processo de envelhecimento acelera, o desempenho piezelétrico diminui e o nível de tensão máxima seguro é reduzido.

- **Constante dielétrica (Permissividade Relativa -  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ ) -  $K_{33}^T$**  - Constante dielétrica ou permissividade absoluta, é definida como o deslocamento dielétrico por unidade de campo elétrico.

É a razão entre a quantidade de carga que um eletrodo espesso do material pode estocar e a carga que poderia ser estocada por idêntico material separado por vácuo na mesma voltagem. É a razão da permissividade do material  $\epsilon$ , para a permissividade do espaço livre,  $\epsilon_0$  ( $8.85 \times 10^{-12}$  farads/m). O índice sobrescrito ( )<sup>T</sup> refere-se à condição – neste caso tensões mecânicas (não fixação mecânica), o primeiro índice subscrito indica a direção do deslocamento, e o segundo dá a direção do campo elétrico.

O símbolo  $\epsilon$  é definido como sendo a permissividade do material ou sua permissividade absoluta.

A relação  $\epsilon/\epsilon_0$  é chamada de permissividade relativa do material também conhecida como constante dielétrica  $\epsilon_r$  ou  $K_{ij}$  [8].

$$\epsilon_r = K_{ij} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.20)$$

Valores típicos da constante dielétrica  $K_{ij}$  para cerâmicas piezelétricas encontram-se na faixa de 500 a 3000 [61].

- **Fator de dissipação** – Perdas sempre irão ocorrer na cerâmica dielétrica e estes são especificados pelo fator de dissipação, que pode ser definido como a relação de resistência de série efetiva e a reatância de série efetiva. Este fator também é efetuado, junto com a constante dielétrica, através de altas voltagens. Os valores tabelados para os fatores de dissipação são seguidos pelo aumento de porcentagem esperado pelo caso de aplicar um 5-volt/ campo de *rms* por cada 0.001-polegada de espessura da cerâmica.

- **Taxa de envelhecimento** - A polarização da cerâmica decai gradualmente com tempo, e a taxa, determinada em percentual por década de tempo, é conhecido como envelhecimento. Por exemplo, se o envelhecimento é dado para ser -1% e a cerâmica piezelétrica tem um ano, então quando tiver 10 anos, seu grau de polarização será 1% menos que quando tinha um ano. Sem dizer que as propriedades piezelétricas mudarão ligeiramente com o envelhecimento.

- **Fator de perda dielétrica (perda tangencial)**- O fator de perda dielétrica é definido como a tangente do fator de perda –  $\tan \delta$ , portanto a razão própria

representada da resistência para a reação de um circuito equivalente paralelo para o material. O fator de perda dielétrica é representado por :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.21)$$

Quando se aplica uma voltagem em corrente alternada, a carga armazenada em um dielétrico, tem-se uma componente real e uma imaginária, produzidas por sua perda de resistividade (diminuição do fluxo de dipolos alinhados) ou por absorção dielétrica. Essa perda é expressa mediante a relação entre dois componentes de carga armazenada :

$$\tan \delta = \frac{K''}{K'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.22)$$

**2.11.2 - Propriedades Eletromecânicas (propriedades piezelétricas) [9, 34, 55,58-59,61]:**

**- Fator ou Coeficiente de Acoplamento Piezelétrico  $K_p$**  - É a medida mais importante do efeito piezelétrico, descrevendo o fenômeno da conversão de energias. O fator de acoplamento  $K$ , mede a fração da energia elétrica convertida em mecânica, quando um campo elétrico é aplicado; ou a fração da energia mecânica convertida em energia elétrica, quando uma força é exercida sobre o material.

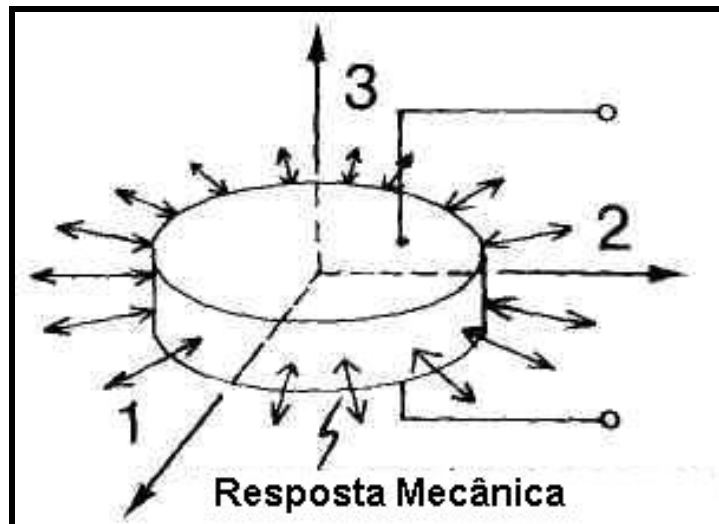
O coeficiente de acoplamento eletromecânico é uma quantidade anisotrópica, pode ter diferentes valores para diferentes espécimes, dependendo do modo de vibração, se planar (p), espessural (t), etc.

Quanto maior for o  $K_p$ , maior a eficiência de transformação de energia. Normalmente, valores de  $K_p$ , variam de 0,4 a 0,7 [55].

**Valores de  $K_p$  para variados materiais piezelétricos:**

- 0,10 - cristal de quartzo
- 0,40 - cerâmica tipo titanato de bário
- 0,50 - 0,80 - cerâmica tipo PZT,  $Pb (TiZr)O_3$
- 0,90 - sal de Rochelle

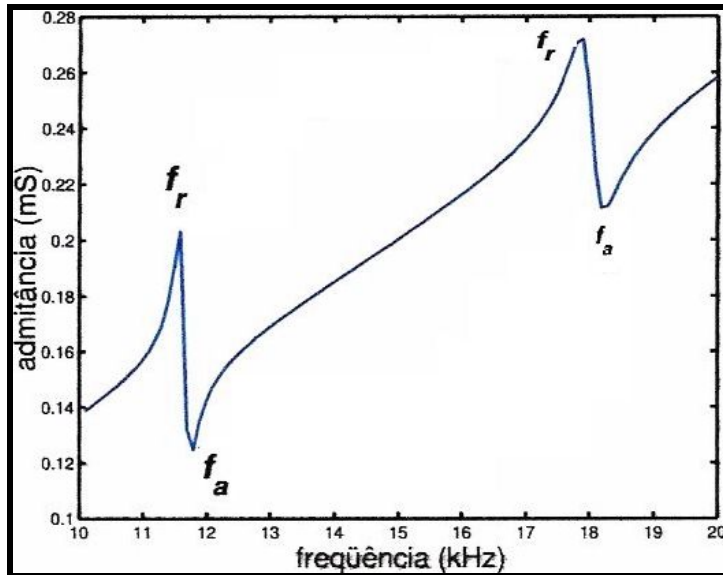
Dependendo da geometria da amostra e do seu modo de vibração, o fator de acoplamento adquire diferentes valores, para um mesmo material. A Figura 2.16 [58] mostra os modos de vibração para geometria circular de uma cerâmica piezelétrica.



**Figura 2.16** – Modos Vibracionais para Cerâmica Piezoelétrica na Forma de Disco [58]

Em cerâmicas com formato de disco, é possível induzir uma resposta mecânica simultaneamente nas direções 1 e 2. Este modo de operação é chamado radial, ou modo planar, e seu coeficiente de acoplamento é denotado por  $k_p$ .

- **Freqüências de ressonância ( $f_r$ ) e anti-ressonância( $f_a$ )** - Um simples método de obter o fator de qualidade mecânico e o coeficiente de acoplamento planar para uma piezocerâmica envolve suas relações com as freqüências de ressonância ( $f_r$ ) e anti-ressonância. Através do cálculo destas freqüências ( $f_r$  e  $f_a$ ), é possível se determinar os coeficientes eletromecânicos. A freqüência ressonante de um oscilador (que mede a cerâmica, chamado Analisador de Impedância) é sua freqüência de vibração e, se essa vibração é eletricamente induzida, essa  $f_r$  encontra uma resistência ou impedância do material, fazendo-a cair a valores mínimos (queda na freqüência), como existe também uma  $f_a$  bem maior que  $f_r$ , a impedância chegará ao máximo. A impedância para cerâmicas tipicamente piezoelétricas, é mostrada na Figura 2.17 [62].



**2.17-** Curva de resposta em frequência da admitância elétrica medida em Analisador de Impedância, onde  $f_r$  é a frequência de ressonância e  $f_a$  a de anti-ressonância. [62].

- **Impedância – Z** - É a medida que se faz nos terminais elétricos de um transdutor, definida como a oposição no circuito ao fluxo de corrente para uma dada frequência. A Impedância é formada pela soma de uma parte real, classificada de resistência – R e uma parte imaginária, classificada com reatância - X. A Impedância é o inverso da Admitância (Y), representada na equação 2.23, onde G é a condutância e B é a susceptância [61].

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{(R \pm jX)} = Y = G \pm (jB) \quad (2.23)$$

Onde: Z = Impedância Elétrica

R = Resistência (parte real)

j = coeficiente imaginário de uma função complexa

X =Reatância (parte imaginária)

Y = Admitância

G = Condutância

B = Susceptância

A Impedância é também função das características mecânicas e acústicas do transdutor: massa efetiva do transdutor, compliância e resistência, representando as perdas mecânicas [61].



- **Constantes de Freqüência** - A freqüência constante,  $N$ , é o produto da freqüência ressonante e a alimentação linear controlada à ressonância. Há vários modos de ressonância incluindo modo radial ( $N_r$  ou  $N_p$ ), modo comprimento da placa ( $N_l$ ), modo comprimento do cilindro, modo espessura (placa, disco) e modo tensão da placa.

### 2.11.3 - Parâmetros Piezelétricos (Constantes Piezelétricas):

As constantes piezelétricas caracterizam o material cerâmico através de relações entre valores elétricos (campo e carga) e valores mecânicos (pressão e deformação).

São elas: constantes piezelétricas - **$d$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $e$**  [21,63-4]:

- **Constante Piezelétrica  $d$**  - A constante  $d$  é diretamente proporcional ao grau de polarização de uma cerâmica. Para projetores sonar que irão desenvolver movimento ou vibração é valores de  $d$  altos são requeridos.

$$d = \underset{\text{(efeito direto)}}{(D/T)}^E = \underset{\text{(efeito inverso)}}{(S/E)}^T \quad (2.24)$$

onde:  $D$  = densidade de carga = carga/área

$T$  = tensão mecânica

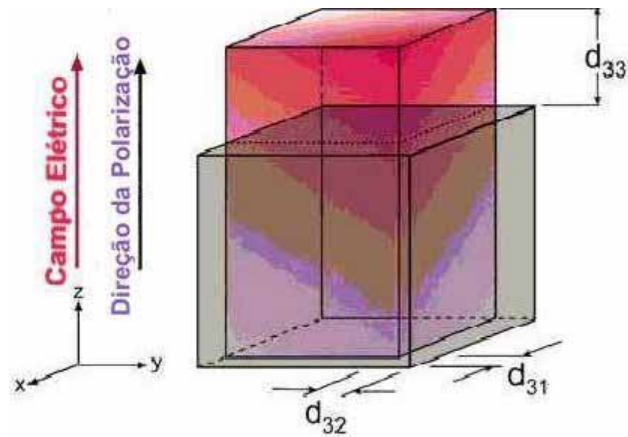
$S$  = deformação

$E$  = campo elétrico

( )<sup>E</sup> notação que significa "a um campo elétrico constante"

( )<sup>T</sup> notação que significa "a pressão constante"

A Figura 2.18 [64], mostrada a seguir, descreve de forma bem definida as transformações, ou seja, deformações devido a indução de campo elétrico ( $E$ ) Onde a constante  $d_{ij}$ , é a o coeficiente de deformação [m/v] desenvolvido pelo campo elétrico aplicado [v/m]. Como exemplificado na figura, a posição  $d_{33}$ , representa a deformação quando "E" é aplicado ao longo do eixo de polarização ou direção 3 (eixo z) as posições  $d_{31}$  e  $d_{32}$ , representam as direções 1 (eixo y) e 2 (eixo x), respectivamente [21].



**Figura 2.18**– Efeito do campo elétrico na cerâmica piezoeletrica de estrutura cúbica, onde a estrutura cinza representa o efeito antes da polarização e a degrade , após polarizar [64].

- **Constante Piezoeletrica g** - Esta constante fornece a medida do campo elétrico produzido pela pressão aplicada, no efeito direto.

No efeito inverso a constante g fornece a medida da deformação S desenvolvida pela densidade de carga D aplicada:

$$g = (E/T)^D = (S/D)^T \tag{2.25}$$

A **constante g** é diretamente proporcional à sensibilidade da cerâmica. Sua medida é usada para analisar a eficiência do material piezoeletrico para uso em receptores (hidrofonos).

O valor elevado de g é desejável para materiais que irão produzir voltagem como resposta a uma pressão mecânica.

- **Constantes Piezoeletricas h,e** - A constante e relaciona a pressão ao campo elétrico no efeito direto, e a densidade de carga à deformação no efeito inverso. A constante h relaciona a deformação ao campo elétrico no efeito direto, e no efeito inverso relaciona a pressão com a densidade de carga:

$$e = (-T/E)^S = (D/S)^E \tag{2.26}$$

$$h = (-E/S)^D = (T/D)^S \tag{2.27}$$

Os valores dos principais parâmetros piezoeletricos dos pós tipo I, II, e III , respectivamente, são listados abaixo na Tabela 2.4 [34]

**Tabela 2.4– Principais Parâmetros Piezelétricos dos Pós PZT do tipo I, II, e III.**

Parâmetros	Símbolos/ Unidade	Tipos de Pós -DoD- STD 1376U.S Navy		
		Tipo I	Tipo II	Tipo III
Constante Dielétrica	$K_{33}^T$	1115 - 1435	1770	980 - 1180
Fator de Dissipação	Tang $\delta$	0.004	0.02	0.002
Fator de Qualidade Mecânica	$Q_m$	500 - 600	75	900 - 1600
Densidade	kg/m <sup>3</sup>	7,6	7,8	>7,5
Temperatura de Curie	$T_c$ (°C)	320	365	>300
Coeficientes de Acoplamento	$k_p$	0,580	0,600	>0,520
	$k_{31}$	-0,340	-0,343	-0,350
Constantes Piezelétricas de carga	$d_{33}$ (x10 <sup>-12</sup> C/N ou m/V)	290	400	300
	$d_{31}$ (x10 <sup>-12</sup> C/N ou m/V)	-125	-177	-127
Constante de Freqüência	$N_p$ (Hz.m)	2220	1980	2170
Propriedades Dielétricas para altos campos (200 KV/ m)	$K_{33}^T$ (%)	< 7,0	12,5	1,9
Propriedades Dielétricas para altos campos (400kV/m)	$K_{33}^T$ (%)	< 20,0	26,1	-----
Resistividade a 25°C	ohm.m	> 10 <sup>10</sup>	> 10 <sup>12</sup>	> 10 <sup>12</sup>
Resistividade a 100°C	ohm.m	> 10 <sup>8.5</sup>	> 10 <sup>11</sup>	> 10 <sup>8</sup>
Resistividade a 200°C	ohm.m	> 10 <sup>5.5</sup>	> 10 <sup>10</sup>	> 10 <sup>6</sup>
Taxa de Envelhecimento & Estabilidade	$K_{33}^T$	-4,6	-1,0	-4,0
	$k_p$	-1,7	-1,7	-2,1
	$d_{33}$	-3,4	-3,4	-6,3
	$N_p$	1,0	0,2	1,0
Temperatura de Estabilidade	% de mudança no $K_{33}^T$ de 0 - 50°C	8,0	11,3	10,4

## 2.12 - Atuadores e Sensores:

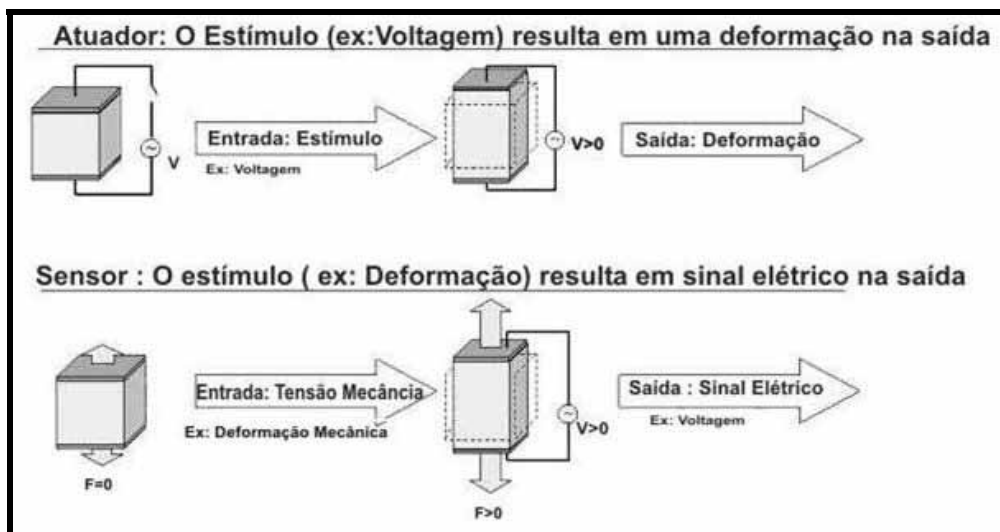
O propósito inicial do desenvolvimento de cerâmicas eletrônicas do tipo PZT, era seu desempenho na área militar, mas a necessidade mercadológica de novos materiais e tecnologias, têm direcionado ao longo de 5 décadas, aplicações para diversos fins.

Nos **atuadores**, a entrada (**input**) é elétrica e a saída (**output**) é mecânica, e nos **sensores**, onde a entrada é mecânica e a saída é elétrica.

Segundo definições [63], **ATUADORES** são piezo-motores que convertem energia elétrica em energia mecânica, onde é caracterizado o efeito indireto e, **SENSORES**, são piezo-geradores que convertem energia mecânica em energia elétrica, onde é caracterizado o efeito direto. Na maioria dos casos, o mesmo dispositivo pode ser usado para executar ambas tarefas. Em análise, tem-se:

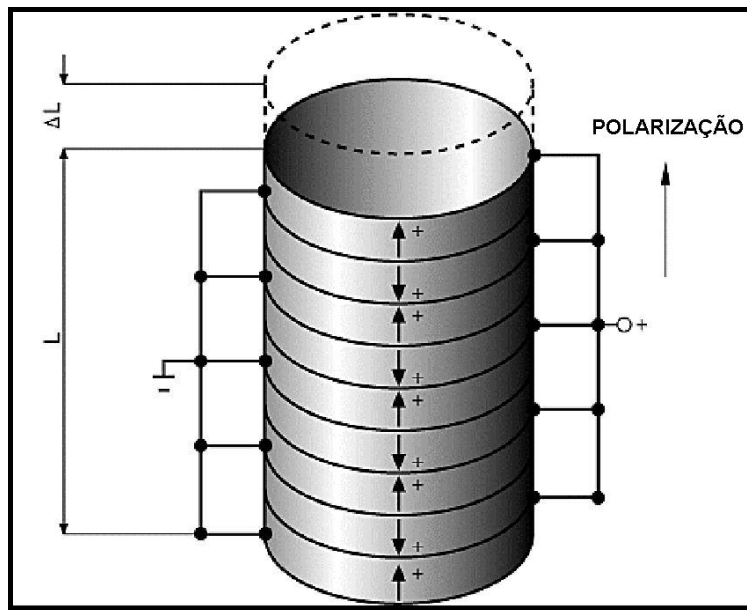
*“Piezo motores (ATUADORES) convertem voltagem e carga à força e movimento e, piezo geradores (SENSORES) convertem força e movimento à voltagem e carga”*

O estímulo elétrico na entrada para os **atuadores** (piezo-motores), gera uma deformação na saída, resultando em energia mecânica, já para os **sensores** (piezo-geradores) o estímulo na entrada devido a deformação é mecânico, o que gera um sinal elétrico na saída [65]. Esse processo é contínuo em transdutores, e em muitos casos um mesmo dispositivo, dependendo da direção estímulo-resposta pode ser usado como atuador e sensor. A Figura 2.19, mostrada abaixo [65] descreve a conversão piezelétrica.



**Figura 2.19** – Efeito de conversão piezelétrica de atuadores (piezo-motores) e sensores (piezo – geradores) [65].

Devido à tecnologia de fabricação, piezocerâmicas para altas voltagens, podem ser projetadas com uma grande área de seção cruzada, adequadas para aplicações de altas cargas (acima de várias toneladas). A Figura 2.20 [21], descreve a montagem de um piezo atuador, formando uma pilha (“stack”), conectados eletricamente, em série [21].



**Figura 2.20** – Esquema de uma pilha de cerâmicas PZT, já com os fios condutores em série [21].

### 2.13 – Transdutores Eletroacústicos [1]:

Um transdutor é qualquer dispositivo capaz de converter um tipo de energia em outra.

Os transdutores empregados em Acústica convertem energia elétrica em acústica e vice versa. Assim pode-se comparar os transdutores acústicos empregados sob a água com os microfones e alto-falantes usados no ar mas com as diferenças fundamentais:

Um transdutor submarino empregados em sistemas SONAR necessita 60 vezes mais potência para projetar a mesma quantidade de energia que um alto-falante equivalente usado no ar.

A pressão exercida por meio aquático é maior que a exercida pelo ar e além disso aumenta com a profundidade, o que obriga a fabricar transdutores com uma certa resistência mecânica.

Muitas vezes um mesmo transdutor pode realizar ambos processos. As qualidades necessárias em um transdutor são a **LINEARIDADE** (proporcionalidade entre o sinal elétrico e a acústica) e **REVERSIBILIDADE** (igualdade de movimento nos dois sentidos de conversão da energia). Quando um transdutor não possui

intrinsecamente linearidade é preciso aplicar uma determinada polarização para conseguir este efeito [1, 61]

Tais dispositivos devem seguir determinados critérios [61]:

- 1 - Linearidade** - a saída do transdutor é uma função linear da sua entrada;
- 2 - Passividade** - toda a energia de saída, elétrica ou acústica, liberada pelo transdutor é obtida da energia de entrada, acústica ou elétrica;
- 3- Reversibilidade** - indica a habilidade do transdutor em converter energia em todas as direções.

O sinal elétrico é convertido em vibração mecânica, a qual é transmitida a uma superfície radiante, produzindo um campo sonoro. O transdutor recebe energia elétrica e a transforma em mecânica. A energia mecânica devido ao acoplamento com o meio dá origem a vibrações no próprio meio, que se transformam em vibrações sonoras[1] .

A transdução é feita em dois estágios:

- ⇒ de elétrica para mecânica (eletromecânica) e,
- ⇒ de mecânica para acústica (mecanoacústica) ou vice-versa.

Os transdutores eletroacústicos se subdividem –se em dois tipos específicos, baseados em sua funcionabilidade, assim sendo tem-se:

Os transdutores que trabalham na água e convertem o som em eletricidade, são classificados como *HIDROFONES (sensores)*.

Os que realizam o processo contrário, convertendo eletricidade em som, se classificam como *PROJETORES (atuadores)*.

Um transdutor isolado [1] em geral só é utilizado em aplicações de pesquisas ou quando se trabalha com altas frequências. Normalmente os equipamentos de SONAR usam um conjunto de transdutores dispostos em diferentes configurações geométricas a fim de se obter melhores resultados. As principais vantagens desta disposição são:

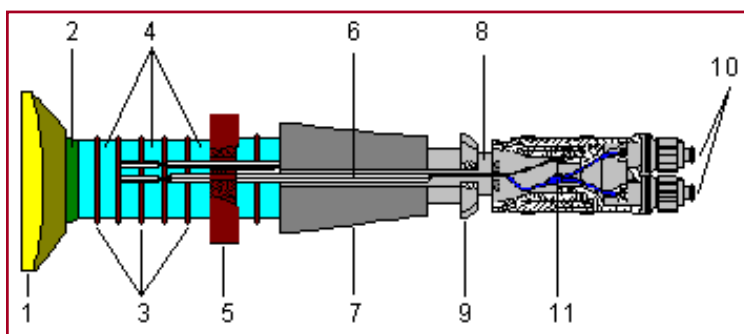
► Maior sensibilidade tanto ativa como passiva realizando conexões em série para obter maior voltagem ou em paralelo para obter mais amperagem.

► Maior direcionalidade, que permite discriminar entre o ruído, geralmente isotrópico, que dizer de mesma intensidade em todas as direções, e a parte do sinal de interesse.

► A avaria de vários elementos não afeta radicalmente o comportamento do conjunto (arranjo de transdutores).

► É possível formar um lóbulo de maior resposta e orientar-lo eletronicamente sem necessidade de usar dispositivos mecânicos.

O exemplo mais típico de construção de um transdutor é o tipo "TONPILTZ" mostrado na Figura 2.21 [1].



**Figura 2.21** – Esquema detalhado de um transdutor modelo "TONPILTZ" [1].

- (1) - cabeça radiante
- (2) - tampas de vedação
- (3) - eletrodos
- (4) - discos cerâmicos de PZT (elemento ativo)
- (5) - eletrodo central
- (6) - alavanca central
- (7) - contramassa
- (8) - porca de parafuso
- (9) - amortecedor
- (10) -conectores estanques
- (11) -conexões elétricas

O elemento ativo é formado por discos cerâmicos de PZT (cerâmica piezolétrica) (4) - em paralelo e separados por eletrodos (3), este tipo de montagem é denominado "SANDWICH". As dimensões dos discos são função da potência ao qual devem suportar e da elasticidade do material. A cabeça radiante (1) é formada por um pistão cujas dimensões e natureza respondem à frequência de trabalho do transdutor, banda larga e características físicas, além de um diafragma de borracha que emitirá a vibração à água. O conjunto está ligado as cerâmicas através de tampas de vedação (2).

Todo o conjunto é envolto por uma camada de borracha ou neopreno para dar estanqueidade (isolamento da água mesmo que submerso) ao dispositivo.

De um modo geral, os transdutores devem ser resistentes à corrosão, ser estanque, em alguns casos mesmo sob valores elevados de pressão hidrostática, possuir um bom isolamento elétrico e baixo nível de ruído próprio [61].

### 2.13.1 – Hidrofonos:

São transdutores projetados para operar na água e têm como função converter o som em eletricidade. São classificados como *hidrofonos*.

Esses equipamentos são equipados de sensores, que são piezo geradores, visto que convertem força e movimento em voltagem e sinal elétrico [63].

Ao se projetar um hidrofone parâmetros importantes devem ser levados em conta: ruído (acústico e elétrico), sensibilidade, resposta de frequência, nível de pressão do sinal a ser recebido e diretividade.

Os transdutores piezoelétricos para hidrofonos (sensores) são feitos de modo relativamente simples, podendo cobrir uma ampla faixa de frequência. **Geralmente seu uso é direcionado para Sistemas Passivos de SONAR**

Basicamente as características de um hidrofone são :

- ⇒ Sensor de onda sonora.
- ⇒ Converte o sinal acústico em sinal elétrico.
- ⇒ Amostra padrão em geometria de disco.
- ⇒ Frequência de operação é função da aplicação.

De um modo geral, os transdutores devem ser resistentes à corrosão e a alta pressão, possuir um bom isolamento elétrico e baixo nível de ruído. Os sonares passivos usam um conjunto ou arranjo de hidrofonos (“arrays”), melhorando a sensibilidade e a resposta ao ruído ambiente. A Figura 2.22 representa um esquema de um conjunto de hidrofonos que compõe a instalação de um sistema sonar passivo, classificado como arranjo cilíndrico ao qual armazena os transdutores





**Figura 2.22** –Arranjo cilíndrico de Sonar Passivo Conjunto de Hidrofonos.

### 2.13.2- Projetores:

São transdutores hidroacústicos, programados para operarem à altas voltagens e pressões na água e têm como função converter a eletricidade em som. São classificados como *projetores*.

Esses equipamentos são equipados de atuadores, que são piezomotores, visto que convertem voltagem e sinal elétrico à força e movimento (energia acústica). Seu uso é geralmente direcionado para Sistemas Ativos de SONAR [63].

Basicamente as características de um projetor, são [8] :

- ⇒ Empregados como fonte sonora;
- ⇒ Converte o sinal elétrico em acústico;
- ⇒ Transmissões de longo alcance;
- ⇒ Grandes potências acústicas;
- ⇒ Altas dissipações;
- ⇒ Amostra padrão para teste em forma de anel.
- ⇒ Frequência de operação é função da aplicação.

A Figura 2.23 [53, 67] , mostrada a seguir, ilustra modelos de projetores que operam em frequências de banda larga (a,b,c, & f), além de um modelo de projetor para recepção do tipo “pinger” (d) e um para baixas frequências (LFAS) e altas potências (e).

Os projetores que operam em banda larga, geralmente possuem formatos especiais, isso se deve ao fato dos projetores necessitarem de grandes potências acústicas, acarretando altas dissipações o que torna necessário possuírem eficiências

elevadas. Para obter tal potência a superfície radiante do projetor deve possuir dimensões maiores. Quando isso não é possível, usa-se a combinação de projetores em arranjos de elementos transdutores. Onde grandes potências acústicas podem ser obtidas [8, 66].

O modelo (e) apresentado na Figura 2.23, mostra um típico projetor para operar em altas potências e baixas frequências, um tipo “LFAS” (Low Frequency Active Sonar). Segundo informações do fabricante –Edo Corp. [53] , o elemento ativo, ou seja , a cerâmica , é produzida como o pó Navy Tipo III, específico para esses tipos de sonar, visto que a operação em altas potências , gera perda dielétricas altas e esse pó gera peças com baixo fator de dissipação e perdas menores, além do alto fator de qualidade mecânica,  $Q_m$ , também requerido nesses casos.



**Figura 2.23** - Exemplos de projetores usados em Sistema Sonar Ativo: (a,b,d,f) – projetores para banda larga [53, 67] (d) Projetor para recepção “pinger” e, (e) projetor para baixas frequências-LFAS (Low Frequency Active Sonar), ao qual desenvolve alta potência., e possui como elemento ativo peças em forma de anel produzidas com o pó Navy Tipo III [53].

### 2.13.3- Uso direcionado dos transdutores:

Geralmente os hidrofones têm uso direcionado para **Sistemas Passivos** de SONAR. Os sonares passivos usam um conjunto ou arranjo de hidrofones (“arrays”), melhorando a sensibilidade e a resposta ao ruído ambiente. O elemento ativo geralmente tem geometria na forma de disco. A composição é variável, mas geralmente usa-se o pó Navy – tipo II.

Já os projetores têm uso geralmente direcionado para **Sistemas Ativos** de SONAR. Efetuam transmissões de longo alcance; possuem grandes potências acústicas; altas dissipações, a geometria do elemento ativo geralmente é em forma de anel. A composição também é variável, mas geralmente se usa o pó Navy – tipo I e para altas potências o tipo III [1,9].

Os tipos mais empregados na indústria naval são: **sonar ativo** para determinação de alcance e marcação de alvos; **sonar passivo** para cálculo dos dados do alvo (curso e distância), **sonar rebocado (towed array)** para baixas frequências em ambientes com médio nível e ruído, **sonar de interceptação** para registrar emissões de sonar adversário, **sonar cilindro (cylindrical array)** de média frequência para detecção passiva e **sonar de flanco**, que fica no casco ou nas laterais (**flank array**) para cobrir a transição de frequências médias para baixa [1]. A Figura 2.24, mostrada abaixo, ilustra alguns dos tipos mais usados de sonares [68].



**Figura 2.24** – Quadro ilustrativo dos diversos sistemas de defesa para submarino ASW (anti-submarine warfare) [68].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Metodologia estudada:

A metodologia de trabalho baseou -se em pesquisas bibliográficas atualizadas. Foi então selecionado matérias-primas nacionais e importadas, com o objetivo de se obter corpos de prova cerâmicos para o estudo das relações parâmetros /microestrutura/ propriedades elétricas. Para isso elaborou-se o seguinte método de trabalho:

a)- Confecção de corpos cerâmicos com o pó Navy tipo III, comercial importado – EDO – EC-69. **Denominado de PZTF-Imp**

b)Confecção de corpos cerâmicos utilizando-se pó formulado e processado por método convencional de mistura de óxidos, utilizando-se insumos nacionais (PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) e dopantes com insumos importados (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SrCO<sub>3</sub>)- **Denominados de PZTF-Nac1 e PZTF-Nac2.**

Duas formulações foram feitas, baseando-se em análises de Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado – ICP/AES (PUC) e Espectrometria de Fluorescência de Raios -X (INT), feitas com o pó PZT EC-69 da EDO CORP.

A análise de emissão de plasma apresentou laudo com 0,2128 mol% de Fe e 1,5025 mol% de Sr. A segunda análise feita por fluorescência apresentou laudo com 0,41 mol% de Fe e 2,0 mol% de Sr. Optou-se por fazer as duas formulações.

#### 3.2 – Materiais:

**3.2.1- Insumos e dopantes** - O óxido de chumbo foi cedido pela Empresa Durox, em Rio Claro, SP. Os demais óxidos precursores, foram adquiridos pelo IPEN-SP (ZrO<sub>2</sub>) e pela Tibrás (BA),. Os dopantes utilizados neste trabalho, não são de procedência nacional. O Sr, na forma de carbonato é da Empresa Americana General Purpose Reagents- GPR, o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , também de procedência norte-americana, é da Empresa Aldrich.

A Tabela 3.1 apresenta os materiais e reagentes utilizados para o desenvolvimento experimental deste trabalho.

**Tabela 3.1 – Procedência e pureza dos materiais e reagentes utilizados para a realização do trabalho .**

<b>Matérias-Primas</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Pureza (%)</b>
Óxido de Chumbo	PbO	Durox	99,92
Óxido de Titânio	TiO <sub>2</sub>	Tibrás	99,62
Óxido de Zircônio	ZrO <sub>2</sub>	IPEN	97,40
Óxido de Ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99,99
Carbonato de Estrôncio	SrCO <sub>3</sub>	GPR	99,98

### **3.2.2- Materiais auxiliares no Processamento:**

- Álcool Isopropílico VETEC PA (como meio de moagem).
- Álcool Polivinílico VETEC /Etileno Glicol Merck - usados no preparo de ligante para prensagem.
- Tinta de Prata - TICON 4080V (como eletrodo).
- Acetona Comercial – como solvente para a Tinta Prata.

### **3.3- Métodos:**

#### **3.3.1- Preparação dos Pós de PZT co-dopados com Ferro e Estrôncio:**

Para este estudo foram preparadas duas composições de titanato zirconato de chumbo:

- i) PZTF-nac 1(Fe 0,21 mol %) e,
- ii) PZTF-nac 2 (Fe 0,41mol %).

OBS: 1- O percentual de Sr foi mantido para as duas formulações, em 1,5025 mol %, baseado no laudo da PUC (ICP/AES)

2- Os dopantes foram adicionados ao pó na forma de carbonato, para o estrôncio, e na forma de óxido para o ferro.

A Tabela 3.2, descreve as composições da solução sólida 1:1, a composição de PZT original, e as composições modificadas, Nac1 e Nac2.

**Tabela 3.2- Composições de PZT, solução sólida 1:1, com as substituições composicionais .**

	COMPOSIÇÃO ORIGINAL DO PZT		COMPOSIÇÃO MODIFICADA: NAC1		COMPOSIÇÃO MODIFICADA: NAC2	
	Teor (ss)	Mol %	Teor (ss)	Mol %	Teor (ss)	Mol %
PbO	1.0	100	1.01	99,48	1.01	99,48
ZrO <sub>2</sub>	0,53	53	0,53	53	0,53	53
TiO <sub>2</sub> .	0,47	47	0,4690	46,9	0,4681	46,81
SrO	-----	-----	0,0152	1,5025	0,0152	1,5025
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	-----	0,0010	0,2128	0,0019	0,41

### 3.3.2 - Formulações estudadas:

**Formulação 1** – PZTF - Nac 1  $\Rightarrow$  Pb<sub>0,9948</sub>Sr<sub>0,0152</sub>(Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,4690</sub> Fe<sub>0,0010</sub>) O<sub>3</sub>

**Formulação 2** - PZTF - Nac 2  $\Rightarrow$  Pb<sub>0,9948</sub>Sr<sub>0,0152</sub> (Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,4681</sub> Fe<sub>0,0019</sub>) O<sub>3</sub>

OBS: Ambas composições foram formuladas com 1% de excesso de PbO.

### 3.4 – Caracterização Física e Elétrica das composições estudadas:

Os insumos, bem como os pós calcinados e os corpos sinterizados foram caracterizados por diversa técnicas, específicas e determinantes para o controle do produto obtido. Além das técnicas de caracterização habituais para materiais cerâmicos, também utilizou-se a técnica de análise de impedância complexa para caracterização elétricas das cerâmicas. As análises de Plasma por Indução e Fluorescência foram empregadas para que as quantidades de dopantes fossem determinadas. Das técnicas empregadas, o Difratorômetro de Raios- X e o Microscopia Eletrônica de Varredura, foram as técnicas predominantes nas três etapas, para caracterizar os insumos, os pós calcinados e os corpos sinterizados. As demais técnicas empregadas, foram análise do tamanho médio de partículas por dispersão a laser, feitas no granulômetro a laser, Mastersizer, análise da área de superfície específica, por adsorção e dessorção de gás, B.E.T, e a análise de frequência de ressonância e anti-ressonância em Impendancímetro.

**3.4-1- Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)**– A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (números de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada .

A técnica de fluorescência de raios-X baseia-se na interação de raios-X policromáticos (radiação-X primária) com elétrons das camadas mais internas do átomo [69]. Os átomos excitados, ao retornarem ao estado fundamental, emitem fótons característicos (radiação-X secundária). Esses fótons são emitidos quando um elétron de uma camada mais externa ocupa o lugar vazio deixado pelo elétron.

A radiação fluorescente é gerada por esses fótons emitidos que passam por um colimador e incidem sobre um cristal analisador, onde sofrem dispersão por difração. O cristal reflete somente os raios-X de comprimento de onda  $\lambda$  , que formam um ângulo de incidência  $\theta$  (ângulo de difração) entre o feixe e o plano (baseado na Lei de Bragg). A radiação refletida pelo cristal é alcançada pelo detector posicionado no ângulo  $2\theta$  (ângulo de Bragg) do feixe incidente no cristal. Essa radiação é, então, transformada em sinais, que são medidos no analisador de pulsos [69].

As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas no *Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Philips PW-2400*. O resultado foi obtido na forma de laudo técnico baseado em análise de Fluorescência de Raios –X, usando técnica de varredura, utilizando padrões do “software” Semi-Quanti, e Quanti. A análise não foi destrutiva. Utilizou-se a técnica de prensagem de pastilha para análise direta.

**3.4-2- Espectroscopia de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)** - Na espectroscopia de emissão atômica com plasma o gás, geralmente argônio, é ionizado pela influência de um campo elétrico intenso gerado por uma radiofrequência. Esse tipo de descarga provoca o plasma indutivamente acoplado (ICP). As fontes de plasma operam em temperaturas elevadas, entre 7000 e 15.000 K . Por isso produz um número maior de átomos excitados, especialmente na região do ultravioleta, em comparação com o método utilizado na espectroscopia de emissão de chama, que opera em temperaturas relativamente baixas. Além disso o método de indução de Plasma, reproduz condições de atomização com um grau de precisão muito mais elevado. Desta forma, provoca-se a emissão dos espectros de um grande número de elementos, o que torna possível a sua determinação simultânea em uma só fonte de plasma. Essa característica é especialmente importante para as determinações de muitos elementos sobre uma faixa ampla de concentração [70].

O equipamento utilizado foi o *Espectrômetro de Emissão Atômica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado Perkin Elmer – ICP/AES-1000*, onde foi precedida de abertura com ácido nítrico 14 M (4mL) e fluoreto de amônio (250 mg), a amostra foi digerida pelo sistema de digestor de micro-ondas e posteriormente diluída para 25 mL com água deionizada. O laudo apresentou teores expressos em microgramas /g de amostra.

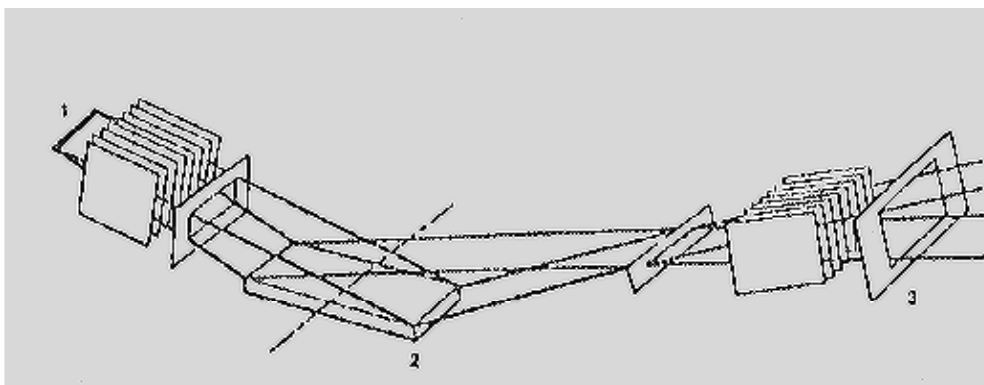
**3.4-3- Análise de Difração de Raios-X (DRX)** - A difração de raios-X para pós (DRX), é o principal método usado para identificar a composição de fases de materiais cristalinos. Recentes desenvolvimentos nesta área, têm avançado nas técnicas computacionais ligados ao processamento do espectro de difração de raios-X, criando difratômetros totalmente automatizados. A automação tem portanto melhorado o desempenho dos difratômetros, bem como uma redução no tempo de operação, além disso, o processo de dados de raios-X, computados, tem facilitado enormemente a identificação de fases e análise quantitativa de dados de RX. Aliado a isso, tamanhos de cristalitos e tensão residual, podem ser determinados para dados de DRX.

O método de DRX, é aplicado para materiais sólidos na forma de pós e cerâmicas densificadas, no entanto, uma amostra de pó muito bem misturada deve ser preparada de maneira a minimizar a orientação preferencial dos grãos (analisa um mesmo ponto várias vezes), textura, alargamento dos picos, etc. Isto se faz necessário para que se alcance precisão na análise quantitativa do pó. Diferentes abordagens para o tratamento de dados têm sido estudadas.

O difratômetro de RX se baseia na geometria de Bragg-Brentano [69, 71], ao qual define o cálculo dos planos cristalinos, pela Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $n$  é um número inteiro que corresponde a ordem de difração,  $d$  é uma distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe de raios-X).

A Figura 3.1 [71], ilustra a representação gráfica de um feixe de raio-X realizado pelo difratômetro de raios-X. O feixe, que é gerado de uma fonte até o *ponto 1*, irradia a espécie até o *ponto 2* com um feixe de raio-X divergente, colimado e algumas vezes com um feixe de raio-X monocromado. Estes raios -X, são difratados pelos planos cristalinos da amostra e são recebidos por um detector localizado após a fenda, que é o *ponto 3*. Os ângulos, nos quais através dos raios-X são espalhados, são característicos da estrutura do cristal (amostra analisada), e a intensidade da radiação de espalhamento é característica de ambos, composição atômica e empacotamento atômico dos planos difratados dos átomos.





**Figura 3.1** – Esquema da Geometria de Bragg-Brentano usada em um Difratômetro de Raios-X [71].

Para análise de composição de fases dos pós calcinados, por difração de raios-X empregou-se a técnica do pó em *Difratômetro Siemens AXS modelo D5005*.

Para a interpretação dos resultados, utilizou-se o programa *Soft Diffrac Plus*, acoplado ao equipamento. Para a comparação, utilizou-se o banco de dados de difração JCPDS (1-96)-ICDD-1996.

Foi usado para a difração, radiação de  $K\alpha$  Co. O modo de corrida utilizado, foi escala em “d”, ou seja, em distância interplanar ( $d_{hkl}$ ). Empregou-se um porta-amostra rotativo de 40 rpm.

Os insumos nacionais e as amostras sinterizadas foram analisadas em *Difratômetro de Raios-X, Rigaku, modelo Miniflex, voltagem de 30 kV/15mA* e uma intensidade de 40 mA, A radiação utilizada foi  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5448 \text{ \AA}$ ) para ângulos de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$ , com varredura de passo de  $0,01^\circ$  e tempo de medida de 2 s /passo. O método de interpretação foi manual, e baseou-se na análise comparativa de fichas de DRX padrão, determinadas pelo ICDD- Centro de Interpretações de Dados de Difração (International Center of Diffraction Dates), mediante uso de programa de fichas JCPDS- Joint Commutt of Powder Diffraction)-1996.

**3.4.4 - Difração a Laser (LLS)** - Os instrumentos baseados na luz difundida empregam um feixe de raio laser para radiar partículas em um fluido, e o resultado da luz difundida é analisado usando-se a teoria de *Fraunhofer e Mie* para obter dados de distribuição do tamanho de partículas. A faixa de detecção é bem larga, ou seja, partículas de  $0,3 - 900 \mu\text{m}$ , materiais podem ser medidos em suspensões dispersas. A maior vantagem destes sistemas é suas habilidades para manusear sistemas particulados contendo diferentes densidades e índice de refração pois possui um detector para multi-elementos [72].

O espalhamento de luz é consequência de difrações e interferências múltiplas de uma onda luminosa, que atravessa um meio em que existem irregularidades microscópicas, e se manifesta pela formação de ondas que se propagam em todas as direções. A intensidade da luz difundida em uma dada direção depende do ângulo desta com a direção inicial de propagação da onda, do comprimento de onda e das dimensões, forma e natureza da partícula difusora. Desta forma, a intensidade de luz espalhada é medida em função do ângulo de espalhamento

Em linhas gerais, esta técnica baseia-se no princípio de que quando uma partícula passa através de um feixe de laser acarreta em um espalhamento da luz em um ângulo, que é inversamente proporcional ao seu tamanho. O espalhamento da luz é coletado por um detector e a análise do modelo de difração resultante possibilita calcular a distribuição de tamanho de partículas para uma dada amostra.

O granulômetro a laser empregado foi o *Mastersizer Micro "Plus"MAF 5001*, que utiliza a técnica de difração a laser para a determinação de distribuição de tamanho de partículas.

Utilizou-se para estas determinações água destilada e deionizada em um bécher de 500 mL juntamente com o dispersante pirofosfato de sódio –Merck- P.A, na concentração de 0,05 % g/L. A fonte de luz consistiu de um laser de hélio-neônio, com comprimento de onda de 633 nm e potência de 25 mW. As dispersões diluídas foram submetidas a um ultra-som de 19 u. a., através de uma sonda de ultra-som acoplada ao agitador da bomba de recirculação, ambos inseridos na amostra..

O sistema agitador-bomba faz circular a amostra, e ao longo de uma célula de teste na qual o feixe do laser é focalizado. O padrão de difração produzido é medido e o tamanho de partículas resultante é calculado.

Um outro parâmetro importante é a obscuração, que indica se a concentração de amostra adicionada é suficiente para produzir um sinal mensurável. A faixa recomendada pelo fabricante do aparelho deve permanecer entre 10 e 30 %. Nesta faixa o sinal é suficiente para sobrepor o efeito do ruído existente e evitar a possibilidade de ocorrer um espalhamento múltiplo. Nesta Tese, utilizou-se uma obscuração na faixa de 11 a 23 %..

**3.4.5- Análise da Área de Superfície Específica (B.E.T.)** - A técnica para a determinação da área superficial específica consiste na medida das alterações de fluxo sofridas por uma mistura de gases de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do nitrogênio líquido. Equações matemáticas baseadas nos trabalhos de *Brunauer, Emmett e Teller* (BET)

permitem relacionar a área específica de uma amostra a partir da adsorção física de moléculas de N<sub>2</sub>, sendo que cada molécula deste gás ocupa uma área de 16,2 Å<sup>2</sup>. Técnicas automatizadas envolvem a admissão gradual do gás e proporciona uma medida da adsorção em condições de quase-equilíbrio, fornecendo dados das isotermas de físiSORÇÃO (adsorção/dessorção) [73].

A determinação da superfície específica, feita mediante o método B.E.T, baseia-se na seguinte Equação: [74].

$$\frac{1}{X\left[\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

onde:

P é a pressão parcial de adsorvido

P<sub>0</sub> é a pressão de vapor de equilíbrio de saturação do adsorvido à temperatura do banho de resfriamento.

X é o peso do adsorvido a uma pressão relativa P/P<sub>0</sub> dada.

X<sub>m</sub> é o peso do adsorvido requerido para cobrir a superfície com uma capa molecular.

C é uma constante que é função da energia de interação adsorvido-adsorvente.

Para a determinação da área específica dos pós calcinados Nac1 e Nac2 , além do PbO Durox , foi utilizado o equipamento *Micromeritics ASAP 2000 V2*. A técnica exige que o pó seja isento de umidade, que é pesado e passado para o penetrômetro, tubo aferido de análise. deixa-se estabelecer o vácuo e ao estabilizar a câmara, inicia-se o aquecimento para que gases que ficam na superfície do pó, sejam eliminados para não interferirem na adsorção do N<sub>2</sub>, após análise, o tubo é pesado para se saber amassa real , isenta de gases adsorvidos na superfície. Inicia-se então, a análise, por adsorção e dessorção do N<sub>2</sub>

**3.4.6 – Densidade –** Para a análise da densidade, dois métodos distintos foram empregados. Para os insumos e os pós calcinados, utilizou-se a técnica de Picnometria de Hélio, cuja mede a densidade absoluta ou real, e para as amostras sinterizadas , empregou-se o método da Densidade de Arquimedes, cuja técnica mede a densidade aparente:

**3.4.6.1- Determinação da Densidade pelo Método de Picnometria de Hélio-** A técnica de Picnometria de Hélio, que também se baseia no processo de

adsorção e dessorção de gás nos poros aparentes, emprega o gás hélio, por ser de baixa densidade, além de ser inerte.

As partículas, apresentam poros aparentes (que podem ser percebidos e preenchidos). O gás entra sobre pressão de 19500 psig, e após penetração, um equilíbrio é estabelecido, donde se inicia as purgas (expulsão do gás, também sobre pressão). Uma vez equilibrada a pressão, a análise é iniciada automaticamente. O hélio é então adsorvido e dessorvido. O aparelho, recebe a informação dos dados de peso, calibração e pressão para calcular e estabelecer a taxa de equilíbrio. Feito isso, calcula o volume, através do gás dessorvido, ou seja, o volume de pó é determinado pelo volume de gás deslocado por um peso conhecido de pó. Pelo cálculo  $d=m/v$ , tem-se a densidade em  $g/cm^3$ . O equipamento mede a densidade absoluta ou real [75].

A calibração freqüente do Picnômetro de Hélio é necessária para fornecer exatidão nas análises de densidade. Portanto, a contribuição da medida do volume através de poros usando-se este aparelho pode ser considerada a medida de densidade real.

No presente trabalho, o equipamento utilizado foi o *Picnômetro de Hélio - AccuPyc - 1330 – Micromeritics*. Para melhores resultados, as amostras dos pós (insumos e pós calcinados) foram submetidas à uma temperatura de 120 °C por 3h. O resfriamento foi feito em dessecador. A amostra após fria e pesada, foi posta na câmara de análise do equipamento por 15 min, para estabilizar a temperatura do interior da câmara com a amostra.

#### 3.4.6.2 - Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes –

O princípio do método que baseia-se na densidade aparente  $\rho_{ap}$ , determinada por empuxo, está descrito abaixo na Equação 3.2.

$$\rho_{ap} = \frac{P_a}{P_a - P_b} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (3.2)$$

onde:

$P_a$  = peso da amostra no ar

$P_b$  = peso da amostra na água

$\rho_{\text{água}}$  = densidade da água tomada à temperatura ambiente.

As densidades das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes Adaptado [73,76]. Onde foi usada uma *balança Eletrônica*

METTLER-AE-200, equipada dos aparatos para determinação da densidade por empuxo.

**Cálculo da Densidade Aparente, usando-se o método de Arquimedes adaptado (porosidade aparente) [73,76]:**

Para as medidas de densidade dos corpos cerâmicos obtidos, foi utilizado um método adaptado da densidade de Arquimedes demonstrada na Equação 3.2.

As medidas de porosidade e densidade aparentes foram realizadas utilizando-se da técnica de imersão, baseada na teoria de *Arquimedes*, mas sem considerar o  $\rho$  da água para o cálculo final. As amostras foram submersas em água, fervidas em água deionizada por 4h seguidas, e deixadas em repouso por 12 horas, à temperatura ambiente, em seguida mediu-se o peso imerso ***Pi*** e o peso úmido ***Pu***. Após secagem das amostras (corpos de prova- ***Cp***), realizadas em estufa, a 110<sup>o</sup>C por 24 horas, foi medido o peso seco ***Ps*** [76].

Através das Equações 3.3, 3.4 e 3.5 foi possível calcular a porosidade aparente (***Pa***) e a área aparente (***Aa***), além da densidade aparente (***Da***) das amostras sinterizadas.

$$Aa = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100 \quad (3.3)$$

$$Pa = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times 100 \quad (3.4)$$

$$Da = \frac{Pa}{Aa} \quad (3.5)$$

Onde:

Cp - Corpo de prova

Aa - Área aparente

Pa - Porosidade aparente

Da - Densidade aparente onde  $Da = \text{g/cm}^3$

**3.4.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)** - Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons, emitido por um canhão de elétrons dirigido à amostra através de lentes magnéticas percorre a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons de modo semelhante à formação de imagem em um cinescópio convencional. A imagem da amostra possui um efeito tridimensional,

uma vez que os elétrons gerados são resultados da interação feixe-matéria em função da profundidade em que ocorre a sua geração. Tal projeção permite a avaliação da geometria da morfologia das dimensões dos pós, aglomerados, grãos e das partículas primárias que comedem o material entre outras características [73].

A caracterização dos pós foi realizada em duas etapas:

i) Microscópio Eletrônico de Varredura "Jeol" 5400 LV (Low Vacuum), acoplado com o *Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios- X, EDS-EDX-Noran System*, e

ii) Microscópio *Jeol JSM-6460LV*, acoplado com o *Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios- X, EDS-EDX-Noran System SIX, Modelo 200, com feixes de elétrons incidentes de 30kV e 20 KV*.

Os pós foram depositados sobre uma base de alumínio e recoberto com uma fina camada de ouro por vaporização. O mesmo procedimento foi feito para as amostras sinterizadas. à 1230 e 1250 e 1280°C nos tempos de 3 e 3,5h. Todas as amostras sinterizadas e analisadas nos dois equipamentos foram observadas por superfície de fratura.

**3.4.7.1 - Cálculo do Tamanho de Grão a partir de Micrografias feitas em MEV utilizando-se o Método de Interceptação Linear** – Esta técnica consiste em traçar linhas sobre as micrografias obtidas por MEV e contar o número de interseções entre os grãos que se encontram ao longo de uma determinada linha. Este procedimento deve realizar-se sobre um número total de 300 grãos pelo menos, de tal forma que a longitude (  $l$  ) total de todas as linhas traçadas nas micrografias apresente um número de valor alto para que os resultados obtidos sejam confiáveis, reproduzíveis e representativos da amostra.

A equação utilizada [74] para a determinação do tamanho de grão é:

$$G_t = \frac{l}{ia} \quad (3.6)$$

onde:

$G_t$  = tamanho de grão

$l$  = longitude em metros de cada linha sobre a qual se mede o número de intersecção dos grãos.

$i$  = número de intersecção, quer dizer, número de espaços entre bordas de grãos ao longo da longitude tomada.

$a$  = número de aumentos da fotografia sobre a qual se mede o tamanho de grão.

Foram utilizadas as micrografias de superfície de fratura das composições nacionais e importada (PZT Imp) obtidas por MEV. A composição feita com o pó importado só pode ser avaliada pelo método de interceptação em duas condições de temperatura de sinterização, 1230 e 1280 °C, ambas no tempo de 3,5h.

#### 3.4.8- Medidas Elétricas:

As medidas elétricas foram feitas utilizando-se o método de ressonância. A partir da frequência de ressonância- $f_r$  (impedância mínima) e da frequência de anti-ressonância- $f_a$  (impedância máxima), diferentes parâmetros eletromecânicos piezelétricos podem ser obtidos. Tais medidas são feitas com as amostras sinterizadas, com eletrodo de prata nas faces e polarizadas.

As medidas de impedância foram realizadas no equipamento *HP 4294A LP Gain Phase Impedance Analyzer*.

Para determinar  $f_r$  e  $f_a$ , leva-se em conta o modo vibracional empregado (radial ou espessura), além de um cálculo aproximado da constante de frequência do material, que para o PZT é aproximadamente 2000 m.Hz. Baseado nesses dados, um valor estimado de  $f_r$  é obtido, possibilitando a determinação de uma ampla faixa de frequências, gerando uma varredura linear com vários valores de Admitância (Y) versus as frequências, com maior exatidão possível [74].

Os parâmetros piezelétricos obtidos no Analisador de Impedância HP 4294A, de modo direto e indireto foram:

- Frequência de Ressonância -  $f_r$  ou Impedância mínima ( $Z_m$ ).
- Frequência de Anti-Ressonância -  $f_a$  ou Impedância máxima ( $Z_n$ ).
- Fator de Perda Dielétrica - Tang  $\delta$
- Capacitância - C
- Módulo de Y (módulo de Admitância)
- Valores de G e B (condutância e susceptância).

Mediante os valores dos parâmetros medidos no equipamento, as seguintes constantes dielétricas e piezelétricas foram calculadas:

- Constante Dielétrica -  $K_{33}^T$  ou Permissividade Relativa -  $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$
- Fatores de Acoplamento eletromecânico,  $K_p$  e  $K_t$ , que correspondem ao modo de vibração perpendicular (radial ou planar) e longitudinal (transversal ou modo espessura), respectivamente.
- Fator de Qualidade Mecânica,  $Q_m$
- Constante de Frequência,  $N_p$ .

### 3.5- Obtenção dos Pós de PZT/Sr-Fe - Nac1 e Nac2:

Os óxidos nacionais PbO, ZrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, bem como os dopantes, foram pesados de acordo com as quantidades calculadas (Tabela 3.2). O PbO, foi calculado para conter 1% de excesso de chumbo. As duas composições foram misturadas em frasco de polietileno Nalgene ® , em *Moinho de Bolas Stoneware*, na velocidade de 50 rpm. Foi utilizado álcool isopropílico como meio para a homogeneização, por 24h, com bolas de zircônia de formato cilíndrico. Após secagem em estufa à 60°C por 12h, os pós foram desaglomerados em grau de ágata e peneirados à 60 mesh, utilizando-se o *Sistema Vibratório de Peneiras* da marca *Retsch*. Para a secagem utilizou-se uma estufa da marca *Fanem Modelo 320-SE*.

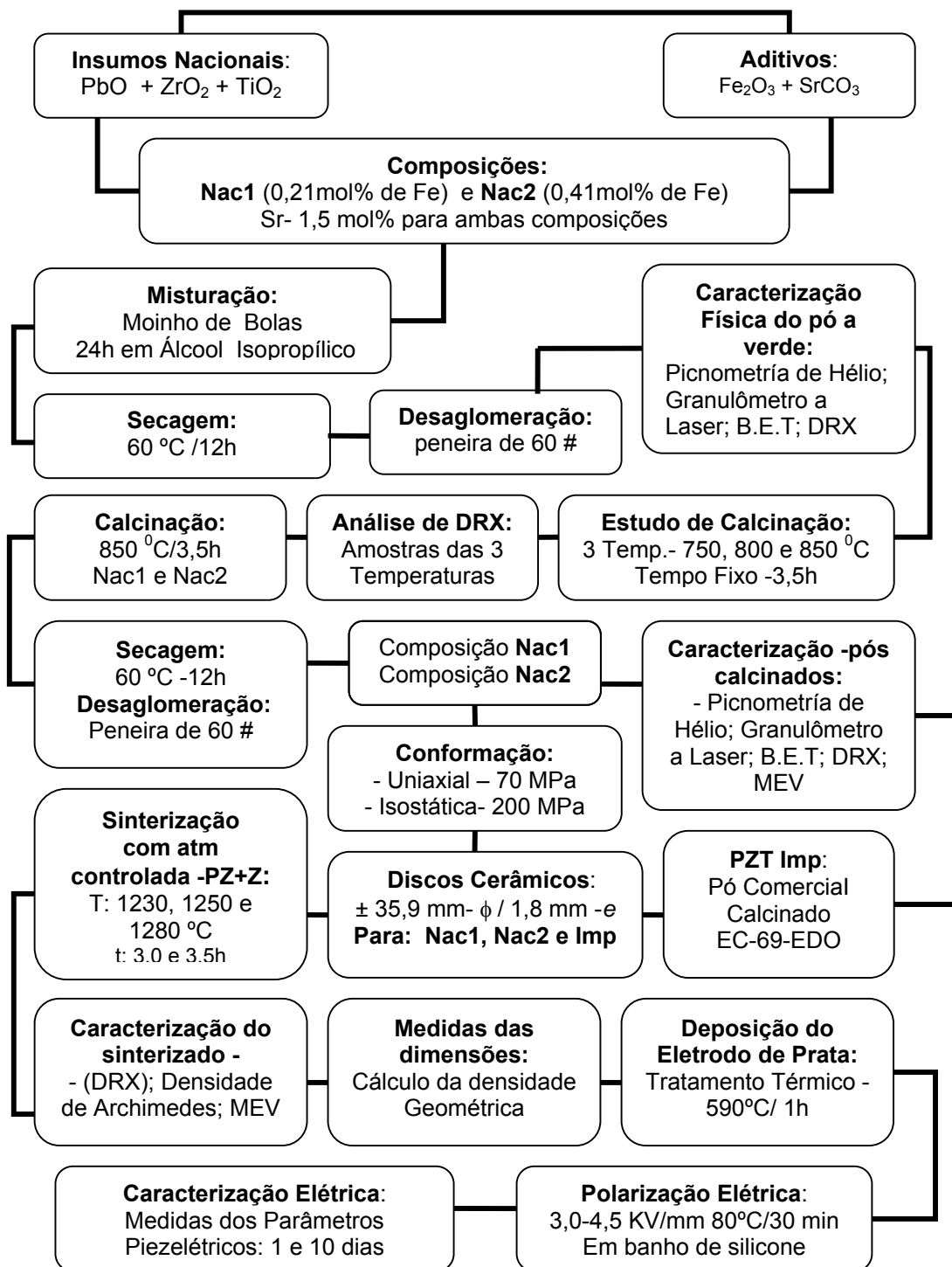
Baseando-se em dados de literatura para a formação do PZT pelo método convencional [35-37], três temperaturas foram selecionadas para o estudo de calcinação, 750, 800 e 850°C, com tempo fixo de 3,5 horas. Utilizou-se para esse estudo, o *Forno Heatech Modelo 4824-1-1200 °C*.

Após as calcinações, os pós foram desaglomerados em grau e peneirados à 60 mesh. Foram feitas então, análises em granulômetro a laser, Malvern- Mastersizer, para determinação do tamanho de partícula e DRX para acompanhamento da formação da estrutura cristalina e melhor composição de fases para ambas formulações.

A temperatura de calcinação escolhida foi 850 °C. Após calcinação de 3,5h e todo o processo de moagem, desaglomeração, secagem e peneiramento, pequenas porções foram retiradas para análises de DRX, B.E.T., Granulometria a Laser e MEV. Após caracterizações, foi adicionado aos pós, 2% em peso de ligante a base de álcool polivinílico /etileno glicol, para preparo dos corpos de prova. Os pós foram secos por 12h em estufa à 70 °C, desaglomerados e triturados em grau de ágata, sendo então peneirados à 60 mesh.

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma das etapas do processamento para a obtenção das composições Nac1 e Nac2. O pó comercial importado EC-69 da EDO Corp., também foi analisado, a partir da caracterização dos pós calcinados. Nesta etapa do processamento, exceto na adição de ligante, o procedimento foi igual para as três composições, isto é, da conformação até a caracterização elétrica dos discos polarizados.





**Figura 3.2** - Fluxograma do Processamento Cerâmico das composições Nac1, Nac2 e PZT imp.

### 3.6- Preparação dos corpos de prova:

#### 3.6.1 – Conformação dos pós:

Os pós calcinados, moídos, desaglomerados, com ligante e peneirados a 60 mesh, foram prensados à 70 MPa na forma de discos.

Essa pressão foi selecionada após curva de compactação feita em um estudo experimental anterior a este trabalho de tese, utilizando-se o mesmo material, donde os melhores resultados de densidades a verde foram obtidos à 70 e 80 MPa.

As densidades aparentes à verde,  $\rho_v$ , foram calculadas à partir das dimensões e da massa das amostras. Foram tomadas medidas de 5 pontos diferentes de diâmetro e espessura, donde se calculou o volume do cilindro. Através da massa de cada corpo, a densidade a verde (para corpos de prova a verde) foi determinada. Tais medidas foram avaliadas, tanto após a prensagem uniaxial, para a construção da curva de compactação, quanto após a prensagem isostática.

Os discos cerâmicos de  $\approx 35,9$  mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura, foram submetidos à prensagem isostática à temperatura ambiente. A pressão aplicada foi de 200MPa. Para cada condição foram prensadas 10 amostras, perfazendo um total de 20 amostras para cada temperatura (tempos de 3 e 3,5h). Para cada composição nacional obteve-se 60 corpos de prova. Para o PZT imp, foram prensadas 5 amostras para cada condição, totalizando 30 amostras.

A Figura 3.3, mostra os corpos cerâmicos a verde, já prensados isostaticamente.



**Figura 3.3-** Corpos de prova a verde, das composições PZT obtidas, as amostras ilustradas foram submetidas à uma pressão isostática de 200MPa.

Para a conformação uniaxial, utilizou-se o equipamento *Prensa Uniaxial Dan-Press* e para a conformação final, utilizou-se a prensa isostática de capacidade 400 MPa / 6000 Psi -*AutoClave Engineers, mod L400-2S*.

### **3.6.2 – Sinterização dos Compactos de PZT Nac1, Nac 2 e Imp:**

As temperaturas de sinterização estudadas foram 1230, 1250 e 1280 °C. e os tempos de patamar foram de 3,0 e 3,5h para todas as temperaturas.

Pós obtidos pelo método convencional de mistura de óxidos, requerem reações de estado sólido acima de 1200 °C, com tempo mínimo de 2,5h, para que o PZT formado, apresente composições de fase bem definidas (estrutura tetragonal/romboédrica). Acima de 800 °C, observa-se que a perda de PbO aumenta progressivamente, portanto, o controle efetivo da perda de PbO, é considerado fator determinante para as medidas das propriedades físicas, elétricas e piezelétricas dos materiais cerâmicos a base de PZT [77-78]. A perda de PbO, acima do limite causa um desvio na estequiometria da solução sólida, aumenta a porosidade e a densidade é diretamente afetada, acarretando dificuldades para o processo de polarização, conseqüentemente, as medidas de constante dielétrica, acoplamento planar entre outras, apresentam valores abaixo dos valores especificados [17].

ATKIN E FULRATH [16] citam que a rede perovskita suporta um máximo de concentração de saturação de vacâncias de Pb de  $5,6 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ , assim sendo, os defeitos que são criados na rede por formação de vacâncias ao ultrapassarem um determinado volume, podem comprometer a relação 1:1 da solução sólida, o que acarretaria em composições fora do limite morfotrópico [10-13]

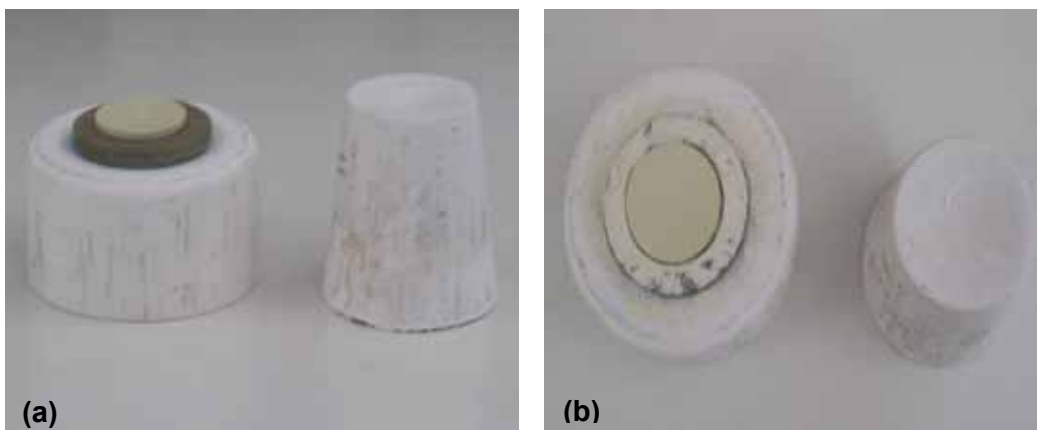
As amostras foram sinterizadas em uma atmosfera de PbO produzida por uma mistura de  $\text{PbZrO}_3$  + 5 % de  $\text{ZrO}_2$ , classificada de “Pó Atmosfera” [78]. Esta mistura, também conhecida como tampão, devido as propriedades de equilibrar a perda de chumbo, foi adicionada em 5 % do peso de cada corpo de prova, previamente pesados e arrumados em bases de alumina, sobre discos de sacrifício de diâmetro maior que a amostra, para que o pó atmosfera, PZ+Z circundasse a amostra. Os sistemas foram então fechados com um cadinho de alumina e vedados com uma pasta de alumina e álcool polivinílico 5% p/v.

A taxa de aquecimento inicial foi de 4°C/min, até atingir 400°C, temperatura da primeira rampa, com patamar de 30 minutos. Tais condições de sinterização, tiveram como objetivo a retirada do ligante. Na segunda rampa, a taxa de aquecimento

foi elevada para 8 °C /min, até atingir a temperatura requerida, 1230, 1250 e 1280 °C, pelos tempos de 3 e 3,5h. Para cada composição foram criadas 6 condições de temperatura versus tempo. No total, 18 condições foram estudadas. Para as sinterizações utilizou-se o *Forno Thermolyne Modelo 46200 - 1700°C*.

As perdas de massa ( $\Delta m$ ) foram calculadas por diferença de peso entre as amostras a verde e após sinterização. A retração linear ( $\phi$ ) foi calculada pela diferença entre os diâmetros dos corpos cerâmicos a verde e dos sinterizados.

As Figuras 3.4a e 3.4b , mostram o esquema usado para sinterização das amostras de PZT, utilizando-se pó atmosfera para manter um equilíbrio devido as volatilização do PbO.



**Figuras 3.4 (a) e (b)**– Esquema de Sinterização para Amostras de PZT utilizando-se Sistema Fechado: (a) Cerâmica de PZT já sinterizada, utilizada como disco de sacrifício; (b) amostra com o pó atmosfera, a base de alumina também recebe parte do PZ + Z.

### 3.6.3- Determinação da densidade:

**3.6.3.1- Densidade Geométrica** - A densidade geométrica foi medida através das medidas das dimensões dos corpos de prova, diâmetro versus espessura, onde foi calculado o volume do cilindro, através da Equação 3.7:

$$\frac{\pi d^2}{4} \cdot e \quad (3.7)$$

**3.6.3.2 - Densidade de Archimedes** - Após sinterização, as amostras foram medidas pela técnica de densidade de Arquimedes, método já descrito no item 3.4.6.2.

### **3.6.4.- Caracterização das Propriedades Elétricas**

**3.6.4.1- Aplicação do Eletrodo de Prata** - Os eletrodos foram aplicados nas duas faces das amostras cerâmicas através da aplicação de uma suspensão de prata diluída em acetona. As amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 590<sup>o</sup>C durante 60 minutos para permitir a completa adesão da tinta prata à superfície do material cerâmico.

**3.6.4.2 –Processo de Polarização** – Antes do processo de polarização, os dipolos contidos no interior do cristal, classificados de domínios ferroelétricos, apresentam orientação aleatória no interior dos domínios, conseqüentemente, cerâmicas ferroelétricas, possuidoras de tais domínios, não apresentam quaisquer comportamento piezelétrico. Ao se aplicar um campo elétrico (E) na direção do eixo polar do cristal (ver seção 2.8), os dipolos são reorientados na direção desse campo aplicado. Após a remoção de E, uma polarização remanescente (Pr) devido a deformação provocada, permanece no material, que passa a exibir suas propriedades piezelétricas [55, 79]. A facilidade ou dificuldade de polarizar materiais ferroelétricos está intrinsecamente ligado ao tipo de dopante presente no material. JAFFE [9], comenta que cerâmicas PZT dopadas com aceitadores, como o dopante Ferro, por exemplo, apresentam grande dificuldade de polarização, devido a falta de mobilidade das paredes de domínios. Além de não apresentarem resposta piezelétrica, quando campos elétricos aplicados são relativamente baixos.

Temperaturas de polarização muito altas podem facilitar o efeito elétrico da polarização, porém podem acelerar a quebra do dielétrico, devido a alta rigidez dielétrica que esse apresenta, com o aumento do campo coercitivo [55]. Para que a temperatura seja elevada (100-120 °C por exemplo), o tempo deve ser o mais breve possível (15 min) ou a intensidade do campo deve ser bem menor, para que a polarização de saturação seja alcançada, pois o campo coercitivo diminui e a rigidez dielétrica também [79].

As condições de polarização basearam-se em dados de literatura e trabalhos anteriores, cuja experiência comprovou, que cerâmicas dopadas com ferro (PZT duro), possuem alto campo coercitivo e conseqüentemente rigidez dielétrica maior [9,43,45,55]. Como a redução do campo elétrico poderia apresentar cerâmicas

com baixos sinais eletromecânicos, optou-se por um meio termo, com uma temperatura abaixo de 100 °C, com um tempo maior que 15 min e a aplicação de um campo mais intenso, iniciando-se com 4,5 KV/mm .

As amostras de PZT das composições, Nac1, Nac2 e PZT Imp foram submetidos ao processo de polarização através da introdução das mesmas em um banho de óleo de silicone com a temperatura ajustada para 80 °C e submetidas a um campo elétrico que variou entre 3,0 a 4,5 kV/mm durante 30 minutos. Utilizou-se para polarizar, uma fonte de alta tensão, *BERTAN ASSOCIATES INC. modelo 210-50R*.

#### **3.6.4.3 – Medidas Elétricas –** As medidas da constante dielétrica

(permissividade relativa –  $\epsilon'$ ), bem como da capacitância (C) e fator de dissipação (perda dielétrica ou Tang  $\delta$ ) foram feitas através dos parâmetros medidos em uma frequência de 1KHz à temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi o Analisador de Impedância HP 4294A, citado no item 3.4.8.

A Equação 3.8 descreve a fórmula para o cálculo da Constante Dielétrica, utilizando os parâmetros obtidos à 1 KHz.

$$K_{33} = \frac{c_p \cdot d}{A \cdot \epsilon_0} \quad (3.8)$$

#### **3.6.4.4 – Medidas Piezelétricas -** O mesmo equipamento foi utilizado

para as medidas de ressonância e anti- ressonância, onde foram feitas varreduras de 60 a 90 KHz, para cada amostra no modo planar ou radial, e varreduras de 80 a 1,5 GHz, para o modo espessura. Utilizou-se para as medidas, um porta-amostra, ao qual o disco cerâmico permanece livre de tensões, com o objetivo de satisfazer as condições para obter-se as equações piezelétricas. O equipamento possui acoplado a seu software, um programa semi-automático que determina os parâmetros piezelétricos segundo as normas do IRE-IEEE [60]. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Tais medidas são simulações das medidas feitas para transdutores eletroacústicos. No caso das amostras analisadas, são simulações das medidas feitas para projetores eletroacústicos, devido ao emprego de cerâmicas de PZT com características endurecedoras, dopadas com Fe e Sr (ver seção 2.13.2)

As Equações 3.9 - 3.11, descritas abaixo, apresentam as fórmulas que são usadas para calcular os valores das constantes e fatores piezelétricos, cujos

dados são fornecidos pelos parâmetros das medidas feitas com as amostras polarizadas [2,8, 34,60] :

$$K_p^2 = \frac{f_a^2 - f_r^2}{0,8f_a^2} \quad (3.9)$$

$$N_p = D \cdot f_r \quad (3.10)$$

$$Q_m = \frac{f_a^2}{2\pi f_r Z_r C_o (f_a^2 - f_r^2)} \quad (3.11)$$

onde:

$K_{33}$  = constante dielétrica

$K_p$  = fator de acoplamento planar

$N_p$  = constante de frequência

$Q_m$  =Fator de Qualidade Mecânica

$c_p$  ou  $C_o$  – Capacitância

$d$  = espessura

$A$  = área

$\epsilon_o$  = permissividade do vácuo

$f_a$  = frequência de anti-ressonância

$f_r$  = frequência de ressonância

0,8 –Fator de correção

$D$  = diâmetro

$Z_r$  -Impedância mínima

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Caracterização das Matérias-Primas:

Os materiais cerâmicos baseados em titanato zirconato de chumbo, PZT, têm sido muito estudados e utilizados como elementos piezelétricos em uma ampla variedade de aplicações [3]. Portanto, o estudo da influência das características do pó PZT inicial sobre as propriedades do material final, já compactado, são fatores determinantes para a obtenção de cerâmicas dentro das especificações, sobretudo as confeccionadas para transdutores eletroacústicos.

Segundo os fabricantes estrangeiros [34, 53], as matérias-primas utilizadas como óxidos precursores na obtenção do pó cerâmico de PZT, devem apresentar alta pureza, tamanho de grão micrométrico, estreita distribuição granulométrica, ausência de aglomerados, entre outros pré-requisitos.

Na Tabela 4.1 estão resumidas as características gerais das matérias-primas empregadas para a obtenção dos pós PZT assim como as principais impurezas do PbO.

**Tabela 4.1- Características das Matérias-Primas empregadas**

Material	Simetria	Pureza (%)	Fabricante
PbO	Tetragonal (Litargita) Ortorrômbica (Massicot)	99,92 Ag <0,01 Bi <0,01 Cu <0,01 Fe <0,01 As, Sb, Sn, Zn cada – max -0,01%	Durox
TiO <sub>2</sub>	Tetragonal (Anatásio)	99,62	Tibrás
ZrO <sub>2</sub>	Monoclínica (Badeleita)	98,06	IPEN

As impurezas dos óxidos PbO e TiO<sub>2</sub> foram informadas em laudo pelo fabricantes Durox e Tibrás. O óxido ZrO<sub>2</sub>, foi informado por Fluorescência de Raios-X [80]. O dopante Sr, na forma de SrCO<sub>3</sub>, da Empresa norte-americana GPR, apresenta pureza de 99,98 %. O dopante Fe<sup>+3</sup>, da Empresa Aldrich, apresenta pureza de 99,99%.



A Tabela 4.2 apresenta o tamanho médio de partículas dos óxidos empregados como Matérias-Primas, sem moagem, exceto o PbO que foi moído por 24 h em moinho de bolas, utilizando-se cilindros de zircônia .

**Tabela 4.2- Tamanho Médio de Partículas obtidas em Granulômetro a Laser.**

<b>Amostra</b>	<b>Procedência</b>	<b>Denominação</b>	<b>Tamanho de Partícula ( <math>\mu\text{m}</math>)</b>
PbO sem moagem	Durox	PbO Durox s/moagem	2,73
PbO moído	Durox	PbO Durox moído	1,68
ZrO <sub>2</sub>	IPEN	ZrO <sub>2</sub> IPEN	1,86
TiO <sub>2</sub>	Tibrás	TiO <sub>2</sub> Tibrás	0,44

A Tabela 4.3, mostrada a seguir, lista as principais características dos insumos nacionais.

**Tabela 4. 3 - Características Físicas das Matérias-Primas**

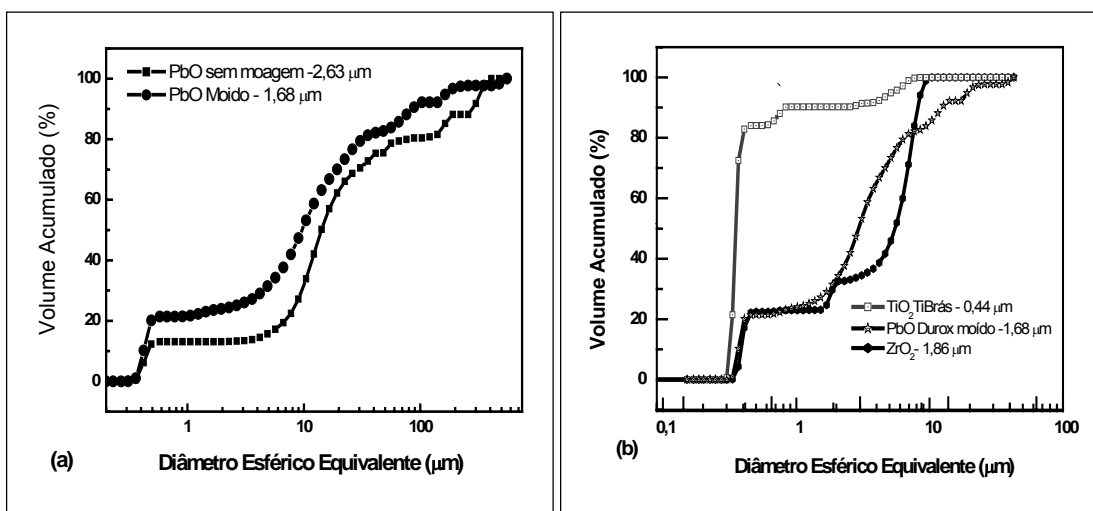
<b>Matéria-Prima</b>	<b>Tamanho da Partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>\rho_{\text{média}} \pm \text{desvio}</math> (<math>\text{g./cm}^3</math>)</b>	<b>Área Superficial (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
PbO	1,68	$9,3142 \pm 0,0096$	$0,7013 \pm 0,0164$
TiO <sub>2</sub>	0,44	$4,2977 \pm 0,0245$	$8,7632 \pm 0,6333$
ZrO <sub>2</sub>	1,86	$5,4766 \pm 0,0097$	$71,4807 \pm 0,2578$

#### 4.1.1 –Distribuição Granulométrica dos Óxidos Precursores:

A Tabela 4.3 acima mostra os resultados das caracterizações físicas dos óxidos nacionais. Observa-se que o PbO após moagem, adquiriu uma granulometria próxima da Zircônia, mas o diâmetro médio de partículas, mede apenas o aglomerado. A área de superfície demonstra que, quanto maior a área, menor é o grão, pois são inversamente proporcionais [75], sendo portanto a zircônia o óxido precursor de menor tamanho de grão, embora apresente tamanho de partícula não condizente com isso. Segundo Beltrão [80], este comportamento pode estar relacionado à partículas altamente irregulares ou porosas e, de acordo com análises feitas por MEV, a irregularidade morfológica das partículas pode ser a razão para a alta área superficial específica medida.

O  $\text{SrCO}_3$ , apresentou tamanho médio de partículas de  $0,83 \mu\text{m}$  após moagem por 24h, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , não apresentou eficiência de moagem, sendo usado , “in natura”. O tamanho médio de partículas, informado pelo fabricante Aldrich, é  $< 5 \mu\text{m}$  e a densidade é de  $5,240 \text{ g/cm}^3$ .

A Figura 4.1 apresenta a distribuição granulométrica para os óxidos PbO, moído e sem moagem (a) e os três precursores, utilizados na obtenção dos pós PZT (b)



**Figura 4.1 – (a)-** Curvas de Distribuição granulométrica para o PbO sem moagem e moído 24 h em moinho de bolas; **(b) -**Curvas de Distribuição para os insumos, PbO moído,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , ambos sem moagem.

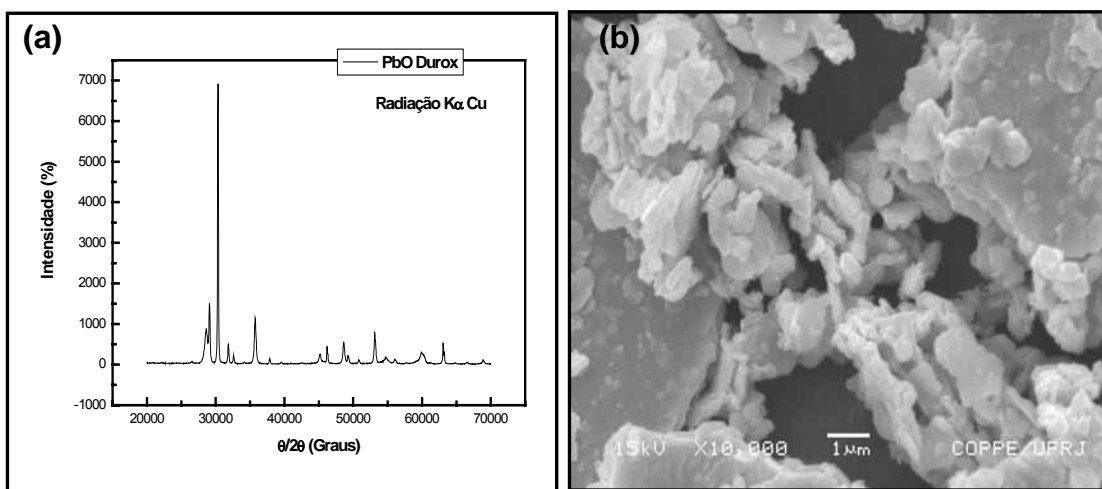
Na Figura 4.1-(a) e (b) são mostradas as curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidas por espalhamento laser para os insumos nacionais. Na distribuição granulométrica do PbO moído e não moído (a). Os valores para o diâmetro esférico

equivalente, obtidos a 50% de massa acumulada, estão abaixo de 9,65 e 14,15  $\mu\text{m}$ , para o PbO moído e o não moído, respectivamente. A diferença no tamanho de partícula, se acentua quando a massa acumulada atinge 90%, onde os valores estão abaixo de 85,36 e 285,24  $\mu\text{m}$  para o óxido moído e sem moer, respectivamente, denotando a heterogeneidade dos pós de PbO.

Nas curvas dos insumos,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e PbO moído (b), pode-se observar o deslocamento da curva de distribuição granulométrica para o  $\text{TiO}_2$  em relação as demais, onde 90% do pó apresenta tamanho de partícula abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , e cuja massa mediana, apresenta diâmetro esférico de 0,40  $\mu\text{m}$ . Em contrapartida os óxidos de chumbo e zircônio, apresentam valores consideravelmente mais elevados, para 90% de massa acumulada, 44,8  $\mu\text{m}$  para o  $\text{ZrO}_2$  e 85,36  $\mu\text{m}$  para o PbO moído. A diferença entre as curvas do PbO e  $\text{ZrO}_2$ , são menores em 10 % de massa acumulada, onde ocorre um estreitamento, visto que os tamanhos de partículas são de 0,42 e 0,46  $\mu\text{m}$ , para o PbO e o  $\text{ZrO}_2$ , respectivamente. Dentre os três óxidos, o  $\text{TiO}_2$  é o único que apresenta curva de distribuição granulométrica homogênea. O diâmetro médio volumétrico calculado, para os três óxidos,  $\text{TiO}_2$ , PbO e  $\text{ZrO}_2$ , estão representados na Tabela 4.3.

#### 4.1.2 - Difração de Raios-X e MEV dos Óxidos Precursores:

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, (a) e (b) ilustram os diagramas de difração de raios-X (DRX) e as micrografias obtidas mediante MEV dos óxidos de partida, respectivamente.



**Figura 4.2-** (a) DRX e (b) MEV, correspondentes ao PbO Durox, aumento de 10.000 X, apresentando tamanho aproximado de grãos, de 5 a 1  $\mu\text{m}$ .



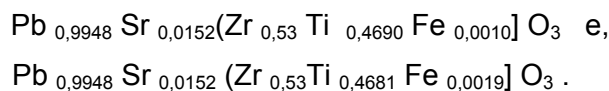
óxido de chumbo (Figura 4.2-b ) apresenta estrutura bimodal. Este aspecto morfológico vai de encontro ao resultado das curvas de distribuição granulométrica para o PbO, moído e moído, que apresentam comportamento heterogêneo ao longo de toda a análise granulométrica via laser. Comportamento análogo ao PbO, o óxido de zircônio (Figura 4.3-b), também apresenta aspecto aglomerado e estrutura bimodal. O TiO<sub>2</sub>, (Figura 4.4-b) apresenta aspecto homogêneo e tamanho de partícula (aglomerado) condizente com a distribuição granulométrica, onde 90 % do pó apresenta tamanho abaixo de 1 μm.

#### 4.2- Estudo de Calcinação para as composições a serem obtidas:.

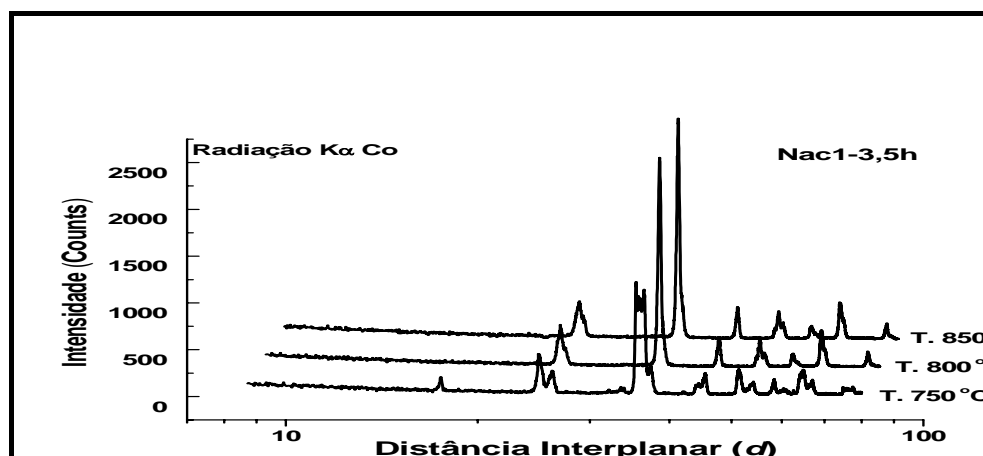
Foram estudadas as temperaturas de calcinação de 750, 800 e 850°C. com tempo fixo de 3,5 h. As composições obtidas foram os pós PZT dopado com Fe-Sr, Nac1 e o Nac2, respectivamente, com os seguintes percentuais molares de dopantes:

- i) PZTF-nac 1(Fe 0,21 mol % e Sr 1,5 mol%) e,
- ii) PZTF-nac 2 (Fe 0,41mol % e Sr 1,5 mol%).

As composições modificadas, com 1% em excesso de PbO apresentam as seguintes fórmulas:



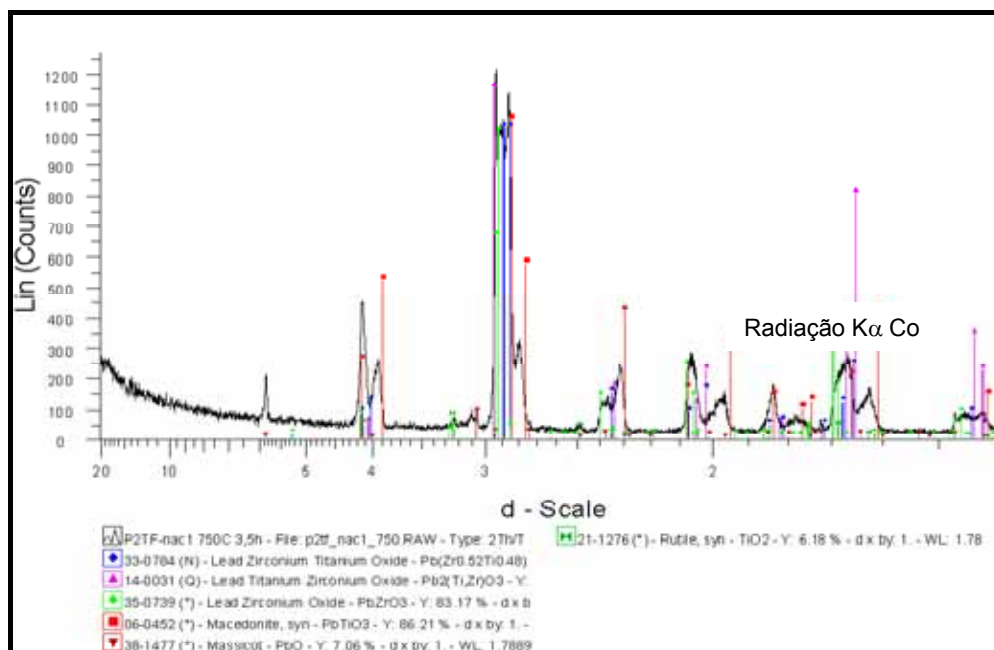
A Figura 4.5, mostra os difratogramas para o pó Nac1, para as três temperaturas, com o tempo fixo de 3,5h.



**Figura 4.5** - Difratogramas correspondentes às temperaturas de calcinação de 750, 800 e 850°C – 3,5 h da composição Nac1.

Pode-se observar que nas temperaturas de 800 e 850°C não há evidências de fases secundárias. Os picos de maior intensidade (100%), denotam a boa formação de fase perovskita, onde coexistem as estruturas tetragonal e romboédrica. À 750 °C, a formação não está completa.

A Figura 4.6, mostrada a seguir, apresenta uma análise do calcinado à 750 °C, com interpretação feitas pelo programa Soft Diffrac Plus e comparação por banco de dados de difração JCPDS (1-96)-ICDD-1996.



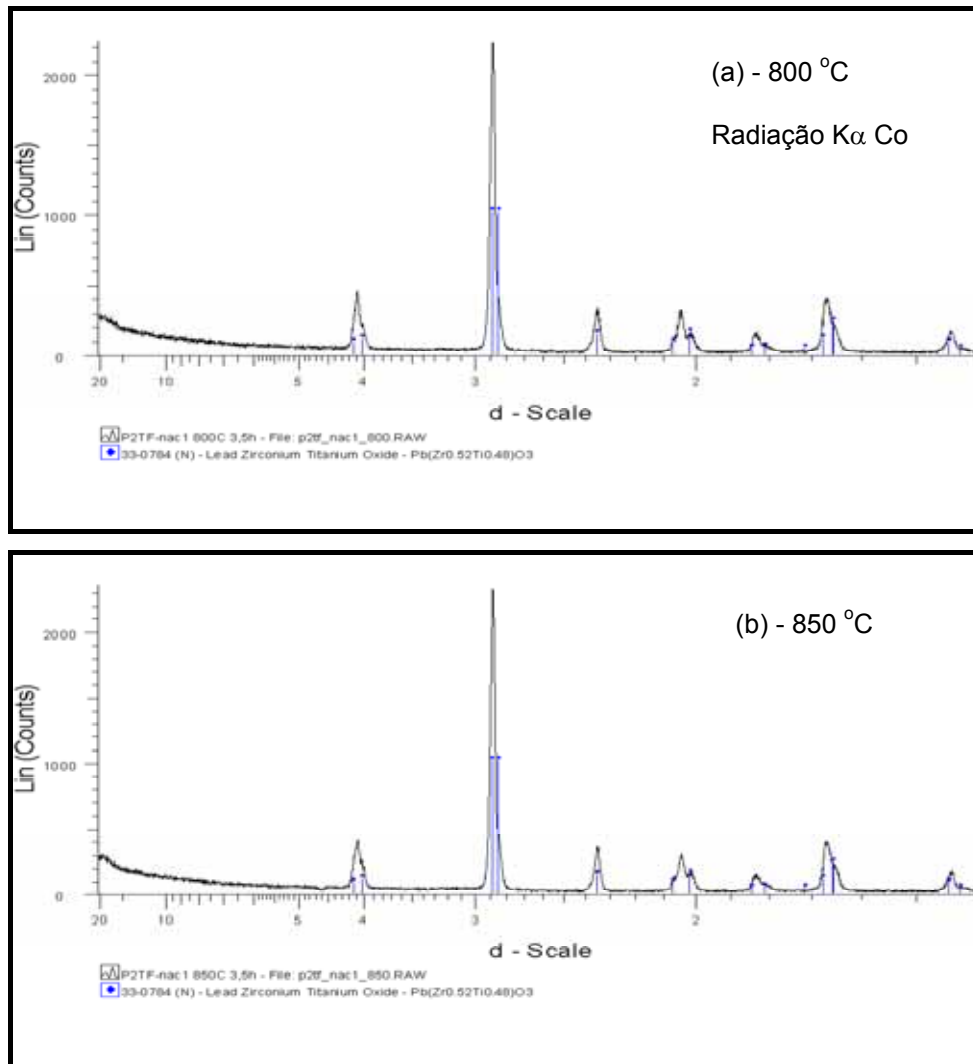
**Figura 4.6** - Difratoograma do PZT Nac1 calcinado a 750 °C, contra padrões JCPDS.

Na análise das fases encontradas, observa-se que a formação de fase PZT, não está completa à 750°C. Nem todo PbTiO<sub>3</sub> (Macedonita) foi consumido, assim como o PbO (Massicot) e o zirconato de chumbo (PbZrO<sub>3</sub>).

O pico de ZrO<sub>2</sub> (Badeleita-JCPDS- 37-1484), embora não mostrado, encontra-se presente na base do pico de maior intensidade, próximo ao PbO massicot (JCPDS-38-1477). A presença de picos alargados indica difusão incompleta, onde a formação de PZT foi incompleta.

Pós PZT, obtidos pelo método convencional por mistura de óxidos, requerem temperaturas de calcinação, que podem variar de 750 até aproximadamente 850 °C, por um tempo médio de 3,5h [35-37, 81].

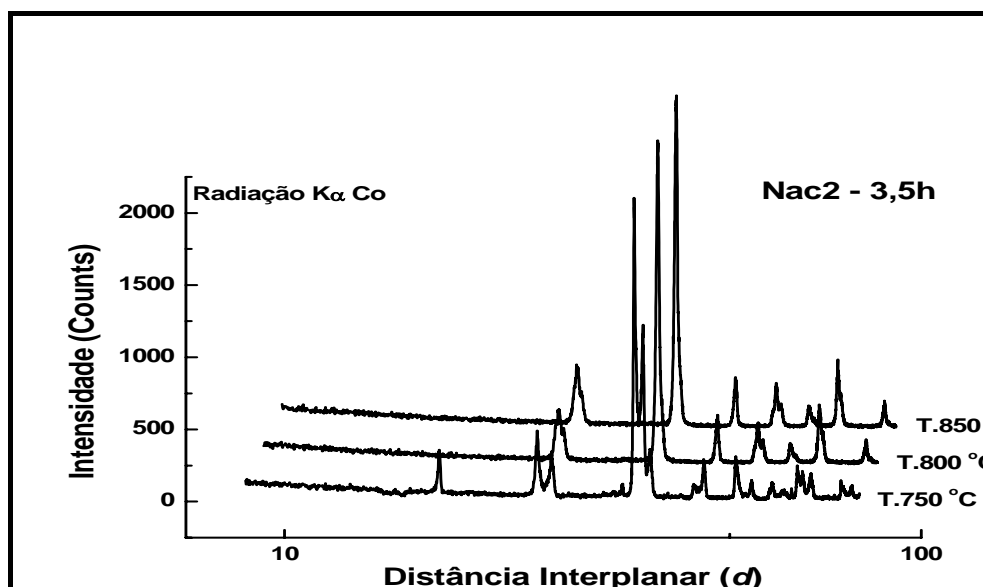
A Figura 4.7-(a), e (b) mostra os difratogramas do pó Nac1, à 800°C.(a) e 850°C.(b).



**Figura 4.7** - (a) PZT Nac1- calcinado à 800 °C, (b) PZT Nac1- calcinado à 850 °C, ambos contra padrão PZT (52/48) – JCPDS- 330784.

A temperatura de calcinação 800°C por 3,5 h, provocou deslocamento dos picos referentes ao PZT em relação aos observados na análise para o material calcinado à 750°C por 3,5 h. Ao comparar com padrões, observou-se a completa formação de fase PZT (padrão PZT- 33-0784). Não foi observado a presença de fases secundárias (PT, PZ ou ZT) ou segregação de fases (PbO e ZrO<sub>2</sub> livres). Os picos dos dopantes não foram identificados devido ao percentual estar abaixo do limite de detecção em análises de DRX, que é  $\approx 3\%$ . Não há diferença entre os difratogramas para as duas temperaturas, porém, pós PZT dopados com ferro, obtidos pelo método convencional de mistura de óxidos, necessitam de temperaturas altas para melhor difusão [79, 82-83].

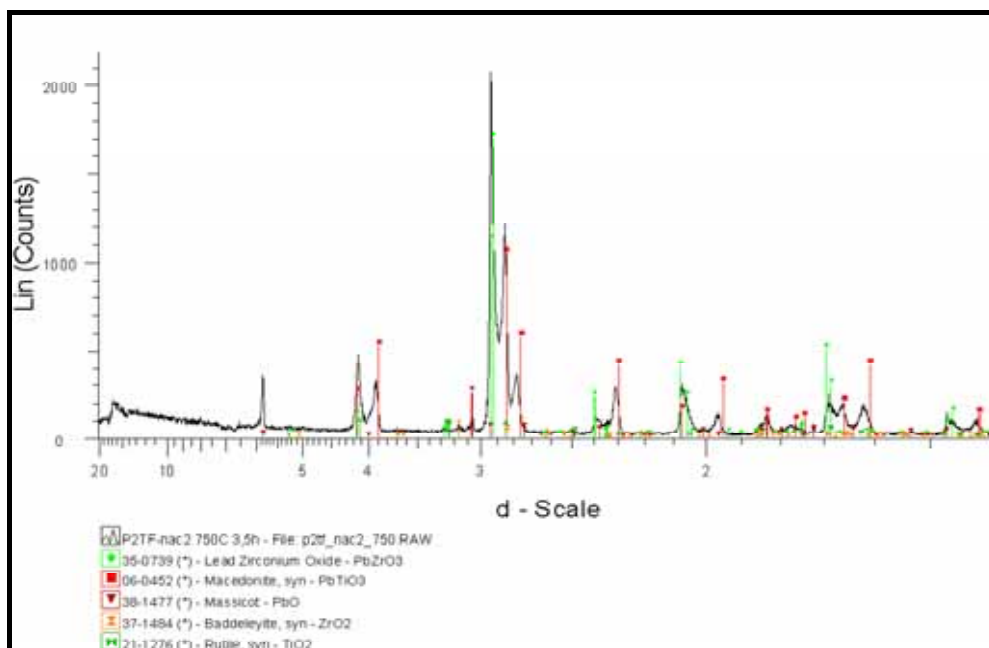
A Figura 4.8, mostra os difratogramas para o pó Nac2, calcinado à 750, 800 e 850 °C.



**Figura 4.8** - Difratogramas correspondentes às temperaturas de calcinação de 750, 800 e 850 °C – 3,5 h da composição Nac2..

A Figura 4.9, apresenta uma análise do calcinado Nac2 à 750 °C, calcinado à 750 °C, utilizando-se fichas padrão JCPDS.





**Figura 4.9** - Difratoograma do PZT Nac2 calcinado à 750 °C, contra padrões JCPDS.

O comportamento na evolução das temperaturas para o tempo fixo de 3,5h, foi análogo ao do PZT Fe-Sr Nac 1, com algumas diferenças na calcinação à 750 °C, cuja formação de fase PZT está mais definida, porém ainda apresenta formação de fases secundárias e fases livres, inclusive de badeleita (JCPDS-31-71484), como é mostrado da na Figura 4.9. Nos estudos de calcinação, é possível observar que a formação do PZT ( $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ), ocorre principalmente com a interação entre o PbO com o PT ( $\text{PbTiO}_3$ ) e o PZ ( $\text{PbZrO}_3$ ). A formação de PZT rico em  $\text{ZrO}_2$  e PbO, bem como a presença de PT, evidenciam a má formação da solução sólida 53/47. O pico de PbO massicot, está bem caracterizado na base do pico de maior intensidade.

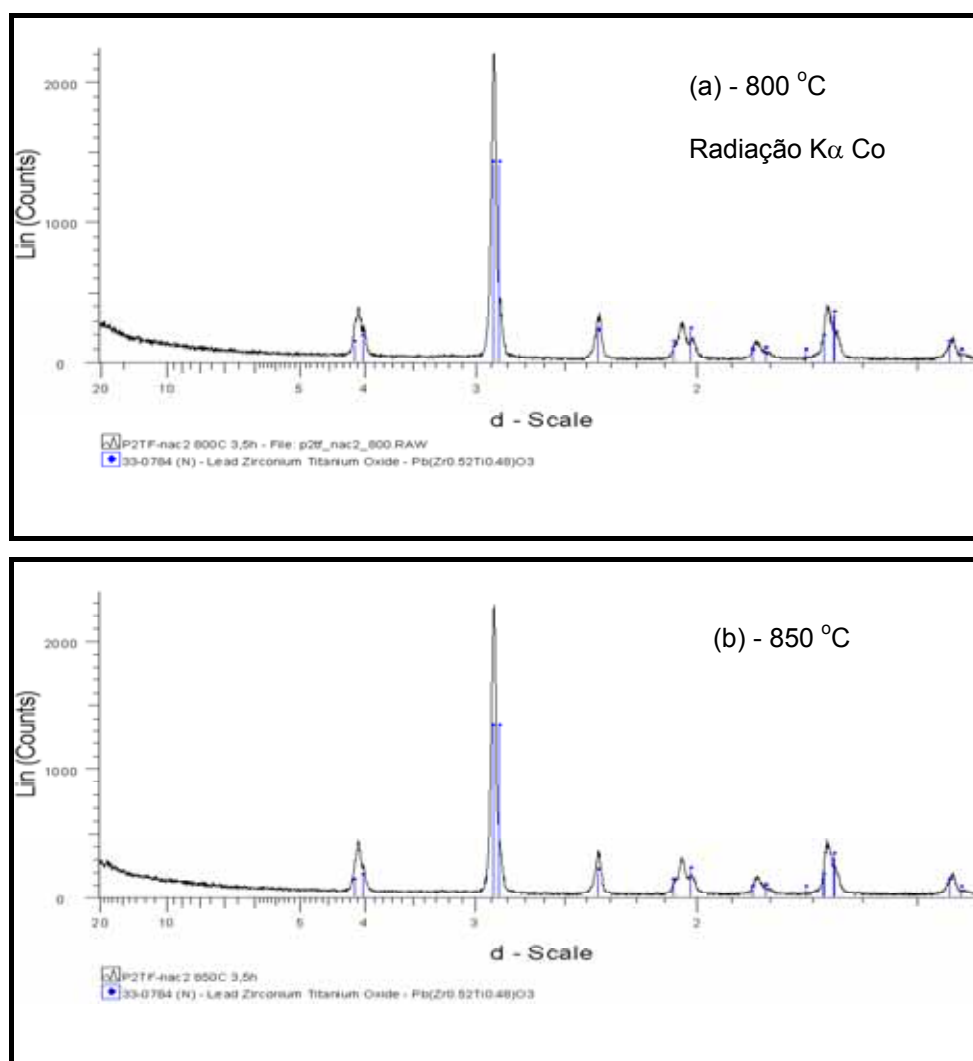
HIREMATH et al [81], apresentaram um estudo detalhado da formação de PZT à diversas temperaturas e tempos. Segundo eles, o PZT não dopado, preparado por mistura convencional de óxidos e calcinado por 3h à 750 °C, reage diretamente com o PbO e  $\text{ZrO}_2$ , para formar a solução sólida PZT, onde a maior parte desses óxidos são consumidos na reação, gerando portanto, soluções sólidas com uma ampla faixa de taxas de Zr/Ti. Porém, o difratograma apresentado na Figura 4.8, comprova que composições dopadas com  $\text{Fe}^{+3}$  obtidas por método convencional, requerem temperaturas mais elevadas para uma completa difusão na rede cristalina do PZT, quando comparada aos PZT não dopado.

Aliado ao mecanismo de difusão de dopantes, os aspectos morfológicos e as condições experimentais, são fatores determinantes para uma boa formação da solução sólida, em especial, as propriedades físicas dos óxidos, tais como, distribuição

granulométrica (empacotamento do pó ou fluidez), tamanho de partícula, área de superfície específica e morfologia.

Alguns autores [14, 81], em seus estudos de mecanismos de formação de PZT, citam que a zircônia, desempenha importante função para a formação de PZT, pois, na reação de estado sólido, ao formar o PZ, e este reagir com o PT e o PbO remanescente da reação, este deve ser praticamente todo consumido pela a reação de interdifusão, sendo assim, a probabilidade de se obter soluções sólidas dentro do limite morfotrópico (região de coexistência entre as fases tetragonal e romboédrica), aumentam consideravelmente. Para isso, é preciso que o óxido esteja bem reativo, ou seja, com tamanho de grão micrométrico e área de superfície alta, e uma boa fluidez [81].

A Figura 4.10, apresenta os difratogramas dos pós calcinados à 800 e 850 °C, respectivamente.



**Figura 4.10** – (a) PZT Nac2- calcinado à 800 °C; (b) PZT Nac2- calcinado à 850 °C, ambos contra padrão PZT(52/48) –JCPDS- 330784.

Os picos observados para o pó Nac 2 calcinado à 800 e 850 °C, respectivamente, apresentaram total semelhança. Não houve perda aparente da cristalinidade no calcinado à 850 °C, observados pela altura simétrica, quando comparado com o calcinado à 800 °C. Observa-se um leve deslocamento, em relação ao PZT padrão, cuja a ficha é PZT 52/48, mas as fases estão bem caracterizadas para ambas estruturas tetragonal e romboédrica, bem como a coexistência destas.

A temperatura de calcinação escolhida foi 850°C por 3,5 h, para garantir maior difusão dos dopantes na rede perovskita, sobretudo o dopante ferro, que ocupa sítios de íons não vacantes, Ti e Zr, sítios caracterizados como sítios B [82]. Tanto o PZT Nac1, como o Nac2, apresentam difratogramas das temperaturas 800 e 850 °C muito semelhantes entre si.

#### **4.3 - Caracterização Física das composições calcinadas à 850°C por 3,5 h:**

Para caracterizar os pós obtidos, análises de Tamanho de Partícula via Granulômetro a laser, Área de Superfície Específica, Picnometria de Hélio, DRX e MEV, foram realizadas. A caracterização do pó comercial importado foi acrescentada ao trabalho experimental, antes de se iniciar o processamento cerâmico para a obtenção dos corpos de prova das composições obtidas.

O pó EC-69 – EDO CORP- foi adquirido calcinado, pronto para a compactação, já granulado, provavelmente pela técnica do Spray –Dryer. O ligante foi retirado à 450 °C por 1h, para que não houvesse interferência do mesmo nas análises a serem feitas. O pó importado, denominado PZT imp, após retirada do ligante foi desaglomerado e peneirado à 60 mesh.

Nessa etapa do trabalho, a caracterização dos pós nacionais seguiu em paralelo com a caracterização do pó importado.

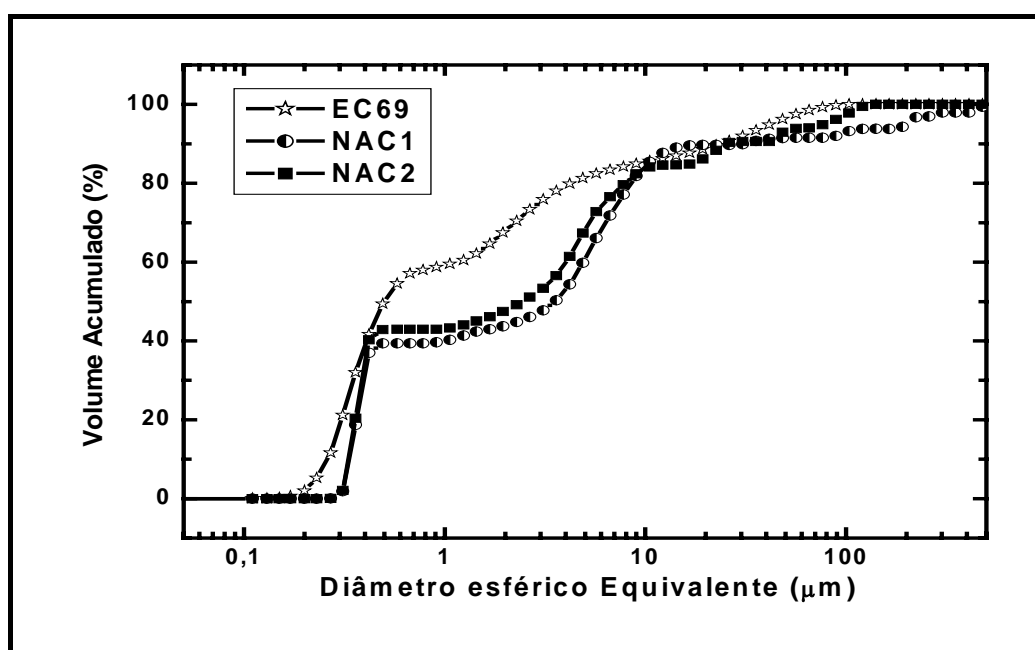
As análises de caracterização física das misturas de óxidos nacionais calcinados à 850°C por 3,5 h, bem como o pó PZT comercial importado estão resumidas na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4 - Caracterização Física dos Pós Nac1 e Nac2 e PZT Imp.**

Composições	Tamanho de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Densidade Média ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Nac1	0,83	7,9770	1,3250
Nac2	0,77	7,9912	1,1500
Imp	0,53	7,7740	0,69

#### 4.3.1- Distribuição granulométrica :

As curvas de distribuição granulométrica para os pós Nac 1 e Nac 2, e o pó importado (PZT Imp), estão representadas na Figura 4.11 .



**Figura 4.11 – Distribuição do Tamanho de Partícula dos pós PZT Nac1, Nac2 e PZT Imp.**

Observa-se nas análises feita por espalhamento a laser representadas na Figura 4.11, que as três composições apresentam comportamento bimodal. As curvas das composições Nac1 e Nac2, apresentam distribuição semelhantes ou muito próximas, em diversos pontos medidos em percentual de massa acumulada. O valor para o diâmetro esférico equivalente obtido à 10% está abaixo de 0,34  $\mu\text{m}$ , para ambas composições. Os valores obtidos à 50% de massa acumulada, estão acima de 3,55 e

2,44  $\mu\text{m}$ , para o Nac1 e o Nac2, respectivamente. Os pós nacionais apresentam valores abaixo de 31,14 e 25,28  $\mu\text{m}$ , com 90% de massa acumulada. A distribuição granulométrica do pó EC-69, PZT imp., apresenta distribuição mais homogênea, quando comparada com as composições nacionais. Observa-se que 50% do pó está acima de 0,50  $\mu\text{m}$ , apresentando menor discrepância em relação ao diâmetro médio volumétrico calculado, que foi de 0,53  $\mu\text{m}$  (Tabela 4.4), 90% do PZT Imp tem tamanho de partícula, abaixo de 23,85. Em  $\approx 85\%$  de massa acumulada, há um estreitamento das curvas, onde os valores para os três pós está abaixo de 10,48  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.2 - Área de Superfície Específica:

O resultado da análise de área de superfície específica dos pós calcinados, descritas na Tabela 4.4, estão condizentes com pós PZT obtidos pelo método convencional. Dados de literatura, registram valores de 1,30  $\text{m}^2/\text{g}$  para PZTs não dopados e 1,39  $\text{m}^2/\text{g}$  para pós dopados com Sr, ambos calcinados acima de 750  $^\circ\text{C}$  e obtidos pelo método convencional de reação de estado sólido [8,84].

Contudo, o resultado das medidas de área de superfície não estão de acordo com o tamanho de partículas, que é inversamente proporcional à área de superfície [75], como pode ser visto na Tabela 4.4.

As análises realizadas no Equipamento *Malvern Mastersizer*, realizam o cálculo da área de superfície, utilizando parâmetros fornecidos pelo próprio equipamento. Segundo MALGHAN [71,85], as partículas cujo formato são regulares e possuem uma estreita faixa de distribuição, podem estabelecer um tamanho de partícula específico. Se forem idealizadas como esferas, a área de superfície específica,  $S_w$  (razão entre a área de superfície total,  $S_t$  e a massa,  $M$ , do pó), pode fornecer um valor estimativo do diâmetro esférico equivalente,  $D$ , segundo a equação:

$$S_w = \frac{S_t}{M} = \frac{N(S)}{N(V)} = \frac{6}{\rho D} \quad (4.1)$$

Onde:  $N$  = número de partículas

$V$  = Volume médio de partículas

$S$  = Área de superfície média de uma partícula

$\rho$  = Densidade da partícula

$S_t$  = Área de superfície total

$M$  = Massa do pó

Com esses parâmetros, o equipamento que mede o volume da partícula, calcula sua densidade e para chegar ao diâmetro da partícula,  $D$ , utiliza a equação 4.1, portanto também calcula a área de superfície. Embora a precisão não seja a mesma do método de adsorção/desorção de  $N_2$ , por isotermas de fisiosorção [75], os resultados das medidas de área de superfície estão mais condizentes com o tamanho de partículas apresentados.

A Tabela 4.5 mostra os parâmetros para o cálculo do Mastersizer *Malvern*, com os resultados de área de superfície.

**Tabela 4.5 - Parâmetros e resultados de cálculo de diâmetro de partícula e área de superfície específica, obtidos através dos equipamentos a laser e por isotermas de fisiosorção.**

<b>Pós Calcinados</b>	<b>Conc. Volume médio (%)</b>	<b>Densidade da partícula-<math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Área de Superfície Específica-S.S.A. (m<sup>2</sup>/g) Malvern</b>	<b>Área de Superfície Específica (m<sup>2</sup>/g) B.E.T.</b>	<b>Diâmetro de Partícula-D (<math>\mu</math>m)</b>
Nac1	0,0089	1,000	7,2280	1,3250	0,83
Nac2	0,0057	1,000	7,8008	1,1500	0,77
Imp	0,0043	2,000	5,6161	0,69	0,53

#### **4.3.3 - Densidade dos pós calcinados :**

Os valores de densidades para as três composições estão representados na tabela 4.4. O pó importado, PZT Imp, apresentou densidade maior que os dados fornecidos pelo fabricante, que é de 7,5 g/cm<sup>3</sup>. Para a análise de picnometria, o ligante foi retirado e pó desaglomerado em peneira de 60 #.

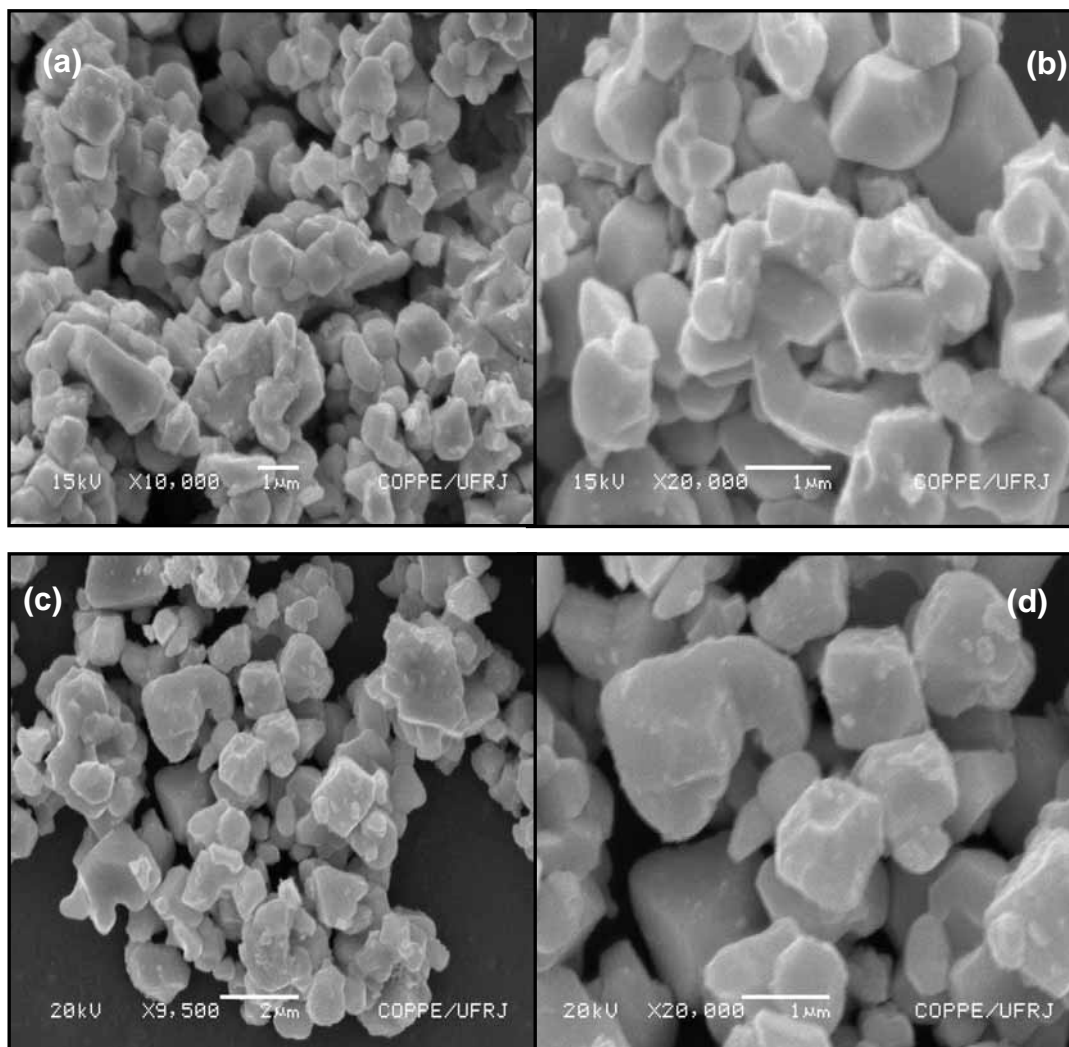
#### **4.3.4- Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV – análise da morfologia:**

Através de análises feitas por MEV, observou-se a morfologia e a aglomeração dos calcinados cominuídos.

A análise morfológica visa reunir o estudo de tamanho, formato e textura da microestrutura das partículas [71,85], cujo objetivo principal é acompanhar a evolução de formação do pó calcinado e dos corpos sinterizados, posteriormente. Além de seu

comportamento microestrutural, pelo menos em termos teóricos, visto que a sinterização depende diretamente de diversos fatores.

A Figura 4.12 (a), (b) (c) e (d), revela as micrografias do pó PZT Nac1 e Nac2, respectivamente, com aumentos variando entre 9.500 e 20.000X.



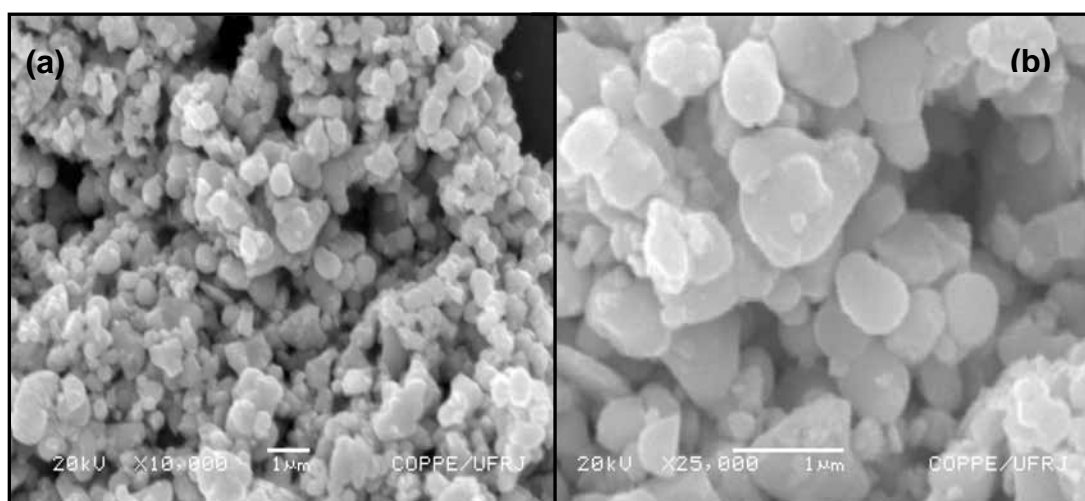
**Figura 4.12** - Micrografias feitas por MEV do pó Nac1 e Nac2, calcinado à 850 °C/3,5h, (a) Nac1 - magnitude 10.000X; (b) 20.000X; (c) Nac2 - 9.500X e (d) 20.000X.

As micrografias dos pós PZT Nac1 e Nac2 representadas nas Figuras 4.12 (a) e (b) Nac1 e (c) e (d) Nac2, respectivamente, revelam morfologia de grãos cristalinos com formato geométrico. Além disso, revelam formatos de poliedros regulares e irregulares como octaedros, estrutura típica perovskita. As microestruturas apresentam tamanhos variados de grãos, característico de microestrutura multimodal, com tamanho de grão em torno de 1µm (aglomerado), cujas partículas primárias apresentaram tamanhos médios variando de 0,40 a 85,4 µm (Figura 4.1-b).

Há indicação de formação de agregados, provavelmente fracos (devido à boa fluidez dos pós), distribuídos de forma regular, mas não apresentam grãos aparentemente porosos e/ou defeituosos. A presença de agregados é mais evidente na composição Nac1 (Figura 4.12 -b).

Segundo KEIZER et al [86], tal comportamento heterogêneo é atribuído apenas à zircônia, pois o PbO e o TiO<sub>2</sub>, apresentam efeito insignificante na homogeneidade do calcinado, quando comparado ao efeito do ZrO<sub>2</sub>. Porém essa heterogeneidade, não contribui para corpos mal sinterizados, pelo contrário, pode até melhorar a interdifusão das partículas no processo de densificação, bem como a melhoria das propriedades dielétricas [81,86, 87].

A Figura 4.13, apresenta as micrografias de magnitude 10.000X (a) e 25.000X (b), da composição PZT Imp.



**Figura 4.13** - Micrografia feita por MEV do pó PZT Imp : (a) aumento de 10.000X e (b) aumento de 25.000X.

Não se tem informação da temperatura de calcinação. O pó apresenta formato modular, ou seja, grãos arredondados de vários formatos e tamanhos diferentes [85]. Porém é possível que essa não seja a morfologia original, pois provavelmente a adição de ligante foi feita pelo método Spray - Dryer, que propiciou formato arredondado às partículas, e que não é descaracterizado com a saída do ligante. Há indicações de microestrutura com características mais de um tamanho de grão, de microestrutura bimodal ou multimodal. O pó apresenta alto grau de aglomeração, com tamanho de grão em torno de 1 µm. Não há indicação de agregados ou aglomerados fortes presentes.



#### **4.4 – Caracterização Física dos Corpos de Prova:**

##### **4.4.1 – Compactação dos pós PZT Nac1, Nac2 e Imp :**

A pressão de 70 MPa aplicada para a compactação dos corpos de prova foi a que apresentou melhores resultados de densidades a verde, após curva de compactação (seção 3.6.1).

A prensagem uniaxial foi usada para dar forma aos corpos de prova na forma de discos cerâmicos. A prensagem de 80 MPa também apresentou bons resultados de densidade a verde, porém, a fim de se evitar defeitos de prensagem, como laminação e trincas, por exemplo, a pressão de 70 MPa foi selecionada para a conformação inicial.

A faixa entre ~1 e 80 MPa, é considerada como “zona de baixa pressão” [88]. Nesse intervalo, a densidade a verde dos pós cerâmicos aumenta progressivamente com a pressão exercida sobre o mesmo, descrevendo uma reta. Este comportamento está relacionado com a deformação plástica dos aglomerados, aos quais vão preenchendo os poros interaglomerados (macroporos) a medida que aumenta a pressão de compactação na zona de baixa pressão. Como consequência, ocorre uma redução progressiva do tamanho médio dos macroporos. Geralmente a inclinação da reta descrita em curvas de compactação se mantém constante até que a “pressão de união” entre a baixa pressão e alta pressão (~ 80 MPa) se efetue. Nesse ponto, os aglomerados perdem suas características e passam a atuar com se o pó estivesse desaglomerado [88]. A partir dessa pressão de união, o pó cerâmico se comporta como uma massa única, produzindo uma mudança na inclinação da reta, a um valor menor.

Uma alta densidade de empacotamento (acima de 50 % do valor teórico) é conveniente para se obter uma melhor microestrutura durante a sinterização. Tais valores permitem estimar a redução de um bom percentual de macroporosidade do pó compactado [88]. Porém, esse não é o único parâmetro para uma boa densificação. O controle da perda de PbO, no caso de cerâmicas de PZT, é muito importante [71.77].

##### **4.4.2 – Medidas a Verde dos Discos Prensados:**

A Tabela 4.6, descreve os resultados das medidas de dimensão a verde dos discos cerâmicos compactados (isostaticamente) para as três composições. As medidas foram feitas considerando-se as massas das amostras com ligante incorporado (em torno de 2%), que só foi retirado na etapa de sinterização.

Nessa etapa do processamento, as amostras compactadas receberam identificação, para que após sinterização, fossem analisadas quanto ao comportamento das propriedades físicas através das medidas de dimensões (perda de massa, retração,

volume, densidade geométrica e densidade de Arquimedes). Os resultados apresentados na Tabela 4.6, não foram feitos separando-se as condições de tempo e temperatura, sendo feita a média global dos corpos a verde para cada composição.

**Tabela 4.6 - Médias das Medidas a verde para as três composições.**

Composições	Peso (g)	$\phi$ (mm)	e (mm)	Vol. (cm <sup>3</sup> )	$d_v$ (cm <sup>3</sup> ) Isost (200 MPa)	$d_v$ (cm <sup>3</sup> ) Uniax. (70 MPa)	Retração $\phi$ a verde (%)
Nac1	11,8375	35,7475	2,1711	2,1790	5,4324	4,7144	15,23
Nac2	11,8557	36,0344	2,15444	2,1972	5,3959	4,6862	15,14
Imp	12,0205	35,8397	2,3056	2,3260	5,1680	4,6866	10,27

As densidades obtidas à 70 MPa para os pós Nac1, Nac2 e Imp, calcinados à 850 °C/3,5h, apresentadas na Tabela 4.6, alcançaram valores acima de 59 % da densidade teórica de materiais do tipo PZT ( $\rho = 8,0 \text{ g/cm}^3$ ) após a conformação uniaxial e 68% da densidade teórica, após prensagem isostática à 200 MPa. A retração de diâmetro (retração linear) observada na conformação isostática em relação à uniaxial, foi de 15 % em média, para as composições nacionais (Nac1 e Nac2) e de 10 % para a composição utilizando-se pó importado (PZT Imp). Comprovando a eficiência do processo de compactação em prensa isostática.

#### **4.4.3 - Estudo das Condições de Sinterização:**

As composições foram obtidas na forma de discos, baseando-se nas especificações das Normas Militares [2]. Para as três composições, as temperaturas e os tempos estudados geraram 6 condições de sinterização, totalizando 18 condições estudadas. A Tabela 4.7, descreve as condições de sinterização para cada composição.

**Tabela 4.7- Condições de Sinterização para as Composições Nac1 , Nac2 e PZT Imp.**

Temperatura(°C)/ tempo (h)		Nac1	Nac2	Imp
Corpos de Prova				
1230	3,0	10	10	5
	3,5	10	10	5
1250	3,0	10	10	5
	3,5	10	10	5
1280	3,0	10	10	5
	3,5	10	10	5

#### 4.4.4 – Medidas das Composições Sinterizadas:

As principais medidas de caracterização para as composições Nac1, Nac2 e Imp estão descritas na Tabela 4.8. Os dados tabelados correspondem às medidas de perda de massa (%), densidade geométrica (g/cm<sup>3</sup>), densidade geométrica teórica , densidade relativa ou (Arquimedes), retração linear (diâmetro-%) e tamanho de grão (µm) para as condições estudadas mostradas na Tabela 4.7.

**Tabela 4.8 - Dados dos sinterizados das composições Nac1, Nac2 e Imp – 1230,1250 e 1280 °C/ - 3,0 e 3,5h, respectivamente.**

Condições/Temp°C -/ t(h)	P.Massa (%)	d.Geom. (g/cm <sup>3</sup> )	d.Geom. Teórica (%)	Retração -φ (%)	T.Grão (µm)
<b>Nac1</b>					
1230-3,0	3,21	7,69	96	10,58	4,6
1250	6,00	7,71	96	10,99	4,7
1280	5,41	7,77	97	11,25	5,1
1230-3,5	6,11	7,71	96	11,47	4,4
1250	6,85	7,80	98	11,39	5,0
1280	7,31	7,71	96	11,27	5,3
<b>Nac2</b>					
1230-3h	4,30	7,69	96	10,75	3,4
1250	7,15	7,77	97	11,32	4,14
1280	7,28	7,70	96	11,37	3,9
1230-3,5	4,82	7,77	97	11,47	3,7
1250	8,10	7,72	97	11,61	3,0
1280	8,40	7,64	95,5	11,76	4,4
<b>Imp</b>					
1230-3h	2,48	7,62	95	12,01	-----
1250	5,91	7,57	95	11,28	4,5
1280	4,94	7,61	95	11,42	-----
1230-3,5	3,11	7,68	96	11,15	2,0
1250	4,78	7,71	96	11,13	-----
1280	5,90	7,55	94	11,64	-----

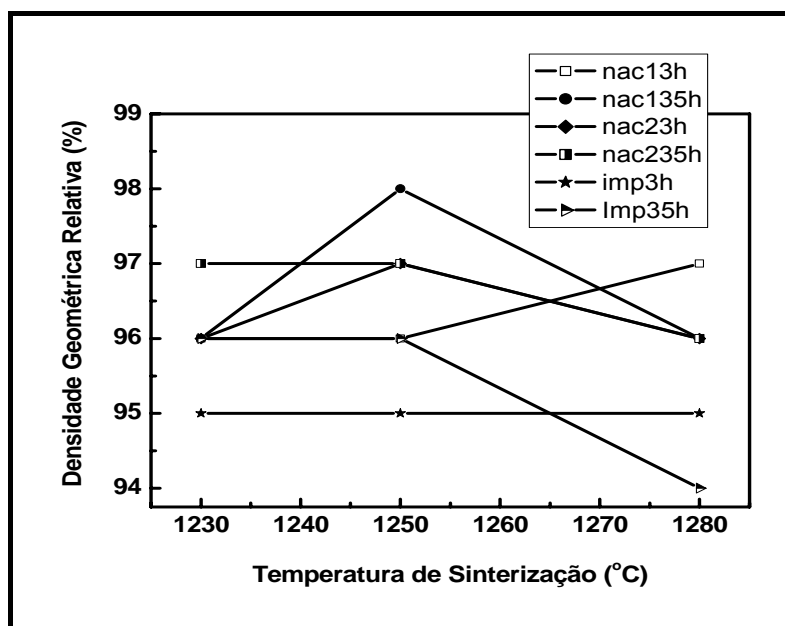
Para as composições Nac1 e Nac2, os resultados da tabela 4.8, foram obtidos com a média de cada 10 corpos de prova medidos. Para a composição PZT Imp, os resultados foram obtidos com a média de cada 5 amostras medidas. A densidade geométrica teórica é relativa ao valor de densidade tabelado para o PZT, que é igual a  $8,0 \text{ g/cm}^3$ .

Para a medida de tamanho de grão, as micrografias utilizadas foram obtidas por superfície de fratura. Para a composição PZT Imp, só foi possível a contagem das interseções 9 (ver seção 3.4.7) em micrografias das condições 1230 e 1280, ambas no tempo de 3,5h.

#### 4.4.5 - Efeito das Condições de Sinterização nas Propriedades Físicas das Composições Estudadas :

##### Densidade Geométrica:

A Figura 4.14, apresenta o gráfico das densidades geométricas percentuais em função da temperatura de sinterização para todas as condições descritas na Tabela 4.8.



**Figura 4.14** - Variação da densidade geométrica relativa em função da temperatura de sinterização para todas as condições.

Observa-se que somente a condição Nac1-3h, à  $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ , apresentou aumento de densidade em função do aumento de temperatura. As demais composições sinterizadas, apresentaram menor densificação nesta temperatura,

exceto a condição Imp-3h, que se manteve estável nas três temperaturas estudadas. Na temperatura de 1250 °C, as condição Nac1-3,5h apresentou um aumento na densificação, chegando a 98% da densidade teórica.

A densificação para quase todas as condições ocorreu entre 1230 e 1250 °C, para ambos tempos de 3 e 3,5h. Não foi observado decréscimo neste intervalo de temperatura. Apesar de algumas condições não terem apresentado mudanças significantes, não houve diminuição de densificação, como foi observado à 1280 °C.

### **Densidade de Arquimedes (Densidade Aparente usando-se o método de Arquimedes adaptado [73,76]):**

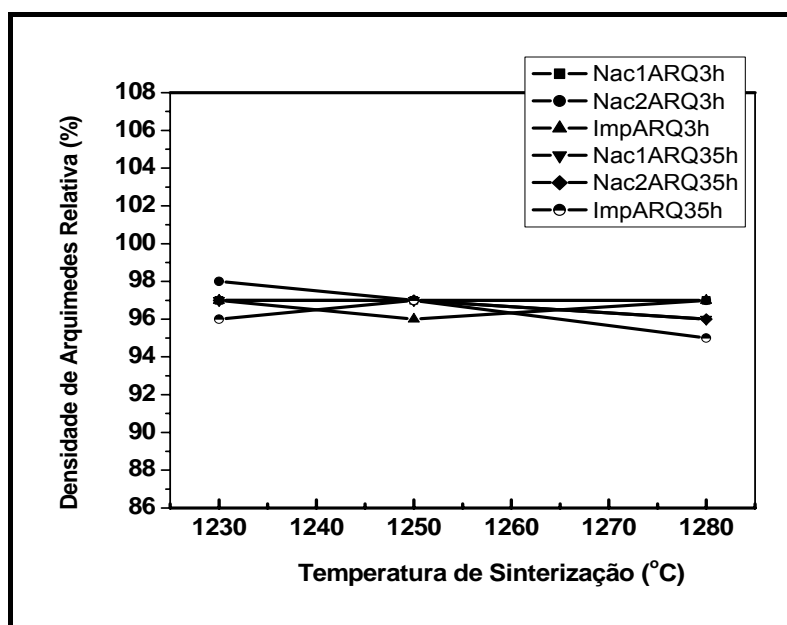
As densidades de Arquimedes não foram consideradas na discussão desse trabalho de tese. Isso se deve ao método empregado para determinação da densidade aparente como descrito no capítulo 3 (seção 3.4.6.2), onde o método é detalhado. A decisão de não se considerar esses valores, vai de encontro ao fato de que o método adaptado deveria ser comparado com o método tradicional, que utiliza a densidade da água para cálculo do empuxo. As densidades calculadas apresentam valores altos (acima de 96%), porém seus valores estão muito repetidos, mesmo com intervalos de 50 °C, que é o caso das amostras de 1230 e 1280 °C. O método é descrito para materiais de alta densificação [76], e ao ferver por muitas horas, mesmo secando em estufa por um longo tempo, o cálculo é feito baseado na porosidade aparente (Pa) e na área aparente. Para amostras mais porosas, o “esqueleto”, é preenchido e essas estruturas internas aparentes, que são sustentadas por poros abertos, mascara o resultado, ao pesar a amostra úmida e mesmo após secas. Embora, os resultados das densidades geométricas estejam próximos das densidades medidas de Arquimedes, no processo de polarização, que será tratado mais adiante, as amostras apresentaram comportamento típico de material poroso, havendo condução de corrente elétrica e muitas amostras se quebraram. O método de Arquimedes tradicional que utiliza a densidade ( $\rho_{H_2O}$ ) da água, é o mais adequado para amostras com certo grau de porosidade aparente, por esse motivo deveria ser feito para efeito comparativo, o que não ocorreu.

A Tabela 4.9 compara os valores das densidades geométricas (GEO) e de Arquimedes (ARQ) onde pode ser observado valores idênticos de densidades de Arquimedes para temperaturas diferentes.

**Tabela 4.9 – Quadro comparativo entre as densidades geométricas relativas e de Arquimedes.**

Condições: Temp °C/ t(h)	Nac1		Nac2		Imp	
	GEO ρ/pt(%)	ARQ ρ/pt(%)	GEO ρ/pt(%)	ARQ ρ/pt(%)	GEO ρ/pt(%)	ARQ ρ/pt(%)
1230-3	96	97	96	98	95	97
1250	96	97	97	97	95	96
1280	97	97	96	97	95	97
1230-3,5	96	97	97	97	96	96
1250	98	97	97	97	96	97
1280	96	96	96	96	94	95

A Figura 4.15, descreve os resultados obtidos das medidas de densidade aparente teórica.



**Figura 4.15** - Variação da densidade aparente (densidade de Arquimedes) relativa em função da temperatura de sinterização para todas as condições.

Ao comparar os dados obtidos nas duas medições de densidades (Figuras 4.14 e 4.15), observa-se, que há um estreitamento nas curvas apresentadas para as densidades de Arquimedes, visto que os valores estão muito próximos ou iguais. Embora também haja um leve decréscimo nas densificações à 1280 °C, o método adaptado para a medição da densidade aparente [76] não é adequado para matérias

mais porosos. Para efeito comparativo com as demais propriedades foram considerados os dados de densidades geométricas obtidos.

### **Retração de Diâmetro:**

Observa-se pelas taxas de retração de diâmetro, apresentadas na Tabela 4.8, que houve uma variação em função da temperatura e do tempo de sinterização. Para a maioria das amostras, os valores de retração variaram em função da densificação, porém, para algumas amostras, como a condição 1280 - °C- 3,5h da composição Imp, a taxa atingiu 11,6 % de contração e a densificação foi de 94% em relação a densidade teórica. A contração também está associada a perda de massa por evaporação de compostos orgânicos (ligante e álcool isopropílico preso a estrutura) e de PbO.

Segundo VILLEGAS [74], após calcinação dos pós, estes passam por um processo de desaglomeração, através de moagem em álcool isopropílico ou água e mesmo após secagem por um longo período, podem armazenar em suas estruturas, compostos de decomposição carbônica, tais como CO e CO<sub>2</sub>, ou H<sub>2</sub>O, que não foram eliminados no processamento, além do ligante usado para a compactação. Mas acredita-se que o principal responsável pela contração, sobretudo aleatória, seja a saída de PbO.

Pela Norma Militar o valor da retração deve variar de 10 a 17 % e a densidade para pós tipo III, "hard" tem valor tabelado de 7,50 g/cm<sup>3</sup>, sendo portanto, 94% da teórica.

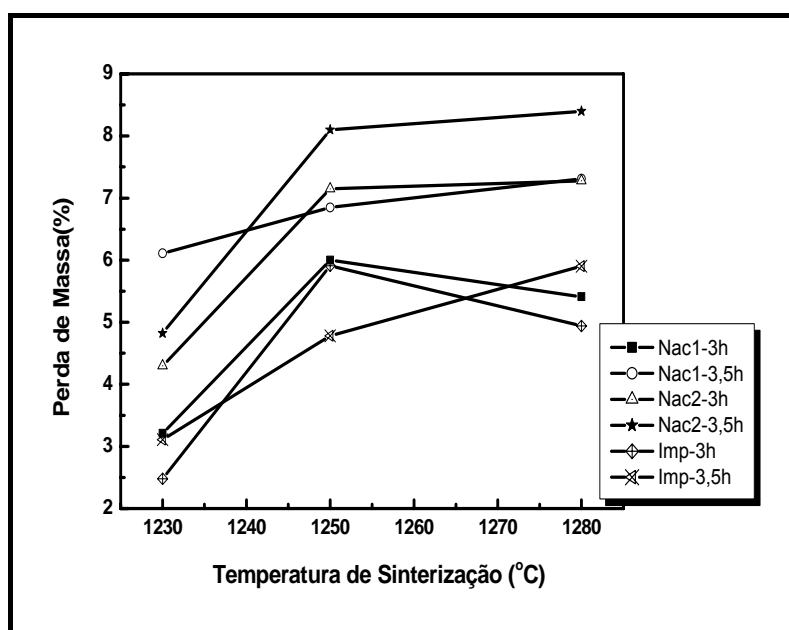
### **Perda de PbO:**

Observou-se que a perda média de massa (em PbO), apresentou variação de 4 a 8%, sendo que este percentual não pode ser somente atribuído à volatilização do PbO. As amostras precisaram ser ligeiramente lixadas devido a resíduos de pó atmosfera, que apresentou sinais de sinterização sobre a superfície das mesmas e ao lixar essas superfícies o pó foi totalmente retirado, porém provocou uma perda de massa irreal. Pode-se observar na Tabela 4.8, que as amostras apresentaram retração linear, em torno de 11-12%, inclusive para àquelas cuja a perda de massa é superior a 5%, além dos resultados obtidos de densidades geométricas, com valores médios de 95 % para a composição Imp, 96% para Nac1 e 97% para Nac2. O mesmo resultado não seria possível se os percentuais de PbO perdidos, descritos na Tabela 4.8, fossem reais. Outro fator relevante, são os resultados das medidas

elétricas, que serão discutidos posteriormente, que apresentam resultados dentro do previsto.

O valor incorporado de ligante aproximado foi de 1,5 – 2%, para os nacionais, e 2% para o PZT importado. O ligante foi retirado na primeira rampa de sinterização, sem que as amostras tenham sido pesadas antes de seguir para a segunda rampa, onde se dá início ao processo de sinterização.

Apesar da perda de massa apresentar percentual irreal, a Figura 4.16 mostra o comportamento do pós em função da temperatura de sinterização, para que se tenha uma idéia global da perda de massa.



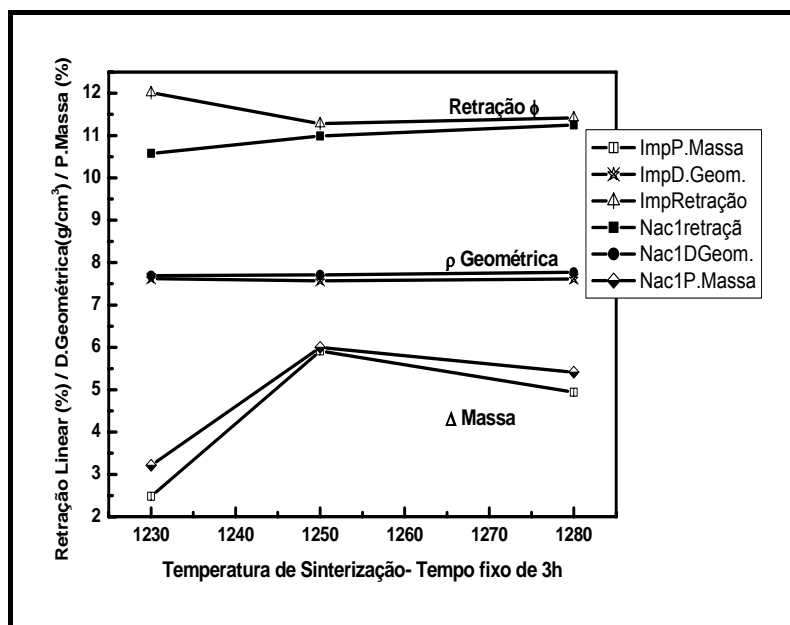
**Figura 4.16** - Gráfico de perda de massa em função da temperatura de sinterização, das três composições sinterizadas, 1230, 1250 e 1280 °C, por 3 e 3,5h.

Pela análise geral, os PZTs apresentaram perdas crescentes em função da temperatura de sinterização, exceto o Nac1 e o Imp, que na condição 1250°C/3h apresentaram uma perda maior que na condição 1280 °C/3h, mas como houve uma retirada de massa das amostras, esse comportamento pode não corresponder ao real, visto que essas mesmas condições apresentaram valores de retração crescente e densificação estável em função da temperatura, como pode ser visto a seguir na Figura 4.17.

A Figura 4.17 apresenta o gráfico das composições Nac1 e Imp. As curvas traçam um paralelo entre as densidades geométricas, perdas de massa e as retrações lineares, características de pós densificados em função da temperatura de



sinterização para as temperaturas de 1230, 1250 e 1280 °C. O tempo foi fixado em 3h para as duas composições.



**Figura 4.17** - Retração Linear, Densidade Geométrica e Perda de Massa versus Temperatura de Sinterização (°C), com tempo fixo de 3h das composições Nac1 e Imp.

Observa-se que a retração tem efeito linear e crescente, em função da temperatura no tempo de 3h, para a composição Nac1. No intervalo entre 1250 a 1280 °C, a composição Imp teve o mesmo comportamento. Em relação à densidade, observa-se que em ambos os casos, os valores são praticamente constantes com a variação da temperatura de sinterização e tempo fixo de 3h. A perda de massa, apresenta um decréscimo em 1280 °C, o que não corresponde aos resultados de densidade e retração das composições Na1 e Imp, apresentados na Figura 4.17.

Segundo ATKIN e FULRATH [16], a rede perovskita suporta uma concentração máxima de Pb vacante em volume de  $5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ . Esta concentração corresponde a uma deficiência de ~ 4% de átomos de Pb, equivalente a uma perda de 2,76% em peso de PbO da rede cristalina do PZT. Os autores citam que, perdas de peso muito elevadas levam a formação de uma segunda fase, rica em zircônia monoclinica, juntamente com o PbO deslocado, isso ocorre em longos tempos de sinterização ou à altas temperaturas [16,88].

HOLMAN e FULRATH [89], através de estudos de saturação de PbO na rede cristalina, concluíram que materiais do tipo PZT, suportam uma deficiência de ~

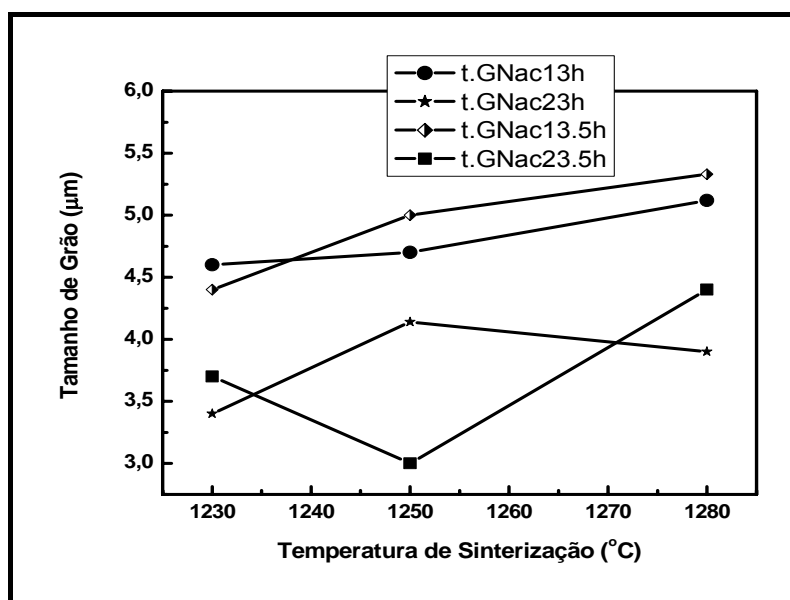
3% em peso de PbO, antes que se forme uma segunda fase contendo zircônia

Segundo WEBSTER et al [77], para todas as composições da série de soluções sólidas  $Pb(Ti,Zr)O_3$ , com mais de 8 moles % de  $PbZrO_3$ , resultará em formação de um material de duas fases. A perda de PbO ocorre preferencialmente do  $PbZrO_3$ , pois nesse composto a pressão de vapor do PbO é maior que no  $PbTiO_3$ . A fase predominante é de  $Pb(Ti,Zr)O_3$  contendo uma baixa razão de Zr/Ti em relação a composição original, antes do processo de sinterização e, uma fase menor que o autor sugere ser de  $ZrO_2$ , contendo pequena quantidade de  $TiO_2$ . Para que ocorra desvios estequiométricos, a fase secundária de  $ZrO_2$  deve estar presente, caso contrário, perdas de PbO até ~5% em peso, não são significativas para desestabilizar a solução sólida e desviar a razão Zr/Ti.

Para as composições estudadas, Nac1, Nac2 e Imp, acredita-se que os menores valores de perda de massa com percentuais até 5% sejam os que mais estejam de acordo com a perda real, pois, embora o sistema de sinterização tenha sido fechado e a amostra circundada com pó-atmosfera, sempre ocorrerão perdas.

#### Tamanho de Grão:

A Figura 4.18, apresenta os valores de tamanho de grão das composições Nac1 e Nac2, em função da temperatura de sinterização, nos dois tempos de estudo, 3,0 e 3,5h.



**Figura 4.18** – Variação do Tamanho de Grão em Função da Temperatura e Tempo de Sinterização, para as Composições Nac1 e Nac2.

O crescimento de grão para a composição Nac1, apresentou comportamento linear em função do aumento da temperatura e tempo de sinterização. A composição sinterizada, nas três temperaturas, no tempo de 3,5h, apresentou tamanhos de grão maiores, quando comparada à sinterização por 3h.

A composição Nac2, apresentou tamanhos de grão menores em relação à composição Nac1, e comportamento estável no tempo de 3h, havendo crescimento no intervalo entre 1230 e 1250 °C. Na temperatura de 1250 °C houve uma diminuição do tamanho de grão, até atingir 1280 °C. O tamanho de grão para o tempo de 3,5h, apresentou um decréscimo entre 1230 e 1250 °C, e voltou a crescer entre 1250 e 1280 °C.

Os valores de tamanho de grão para a composição Imp, não foram considerados, devido à impossibilidade de se aplicar o método de interceptação linear (seção 3.4.7), visto que as micrografias apresentaram superfície de fratura totalmente transgranular.

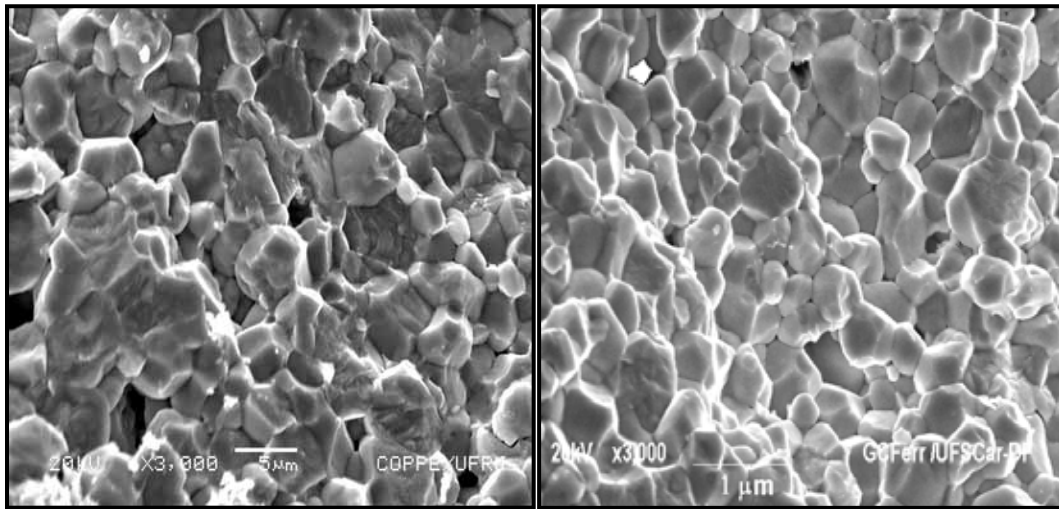
Segundo MOURE et al [82], composições dopadas com  $Fe^{+3}$ , agem na rede cristalina do PZT, reduzindo o tamanho de grão, e isso pode estar relacionado ao volume de vacâncias criadas pelo oxigênio, visto que, dopantes aceitadores, como o  $Fe^{+3}$  geram vacâncias de  $O^{-2}$ , cujo é o responsável pela diminuição da mobilidade das espécies. Embora as vacâncias de  $O^{-2}$ , estejam relacionadas à diminuição do tamanho de grão, elas são também responsáveis por uma maior densificação dos compostos de PZT dopados com aceitadores, como Ferro [16, 90].

Analisando os valores descritos de densidade e tamanho de grão na Tabela 4.8, a densidade das composições Nac2, apresentam um ligeiro acréscimo em relação aos valores obtidos para a composição Nac1.

Outro fator determinante na inibição do crescimento de grão, é a perda de PbO, cuja pode ocasionar, a formação de fases líquidas, que é segregada no contorno do grão, provocando então uma blindagem que irá impedir os mecanismos de sinterização, inibindo a difusão pelo contorno de grão. Como consequência, o crescimento de grão é reduzido [88].

#### **4.4.6- Comportamento Microestrutural em função da Temperatura de Sinterização:**

Os exemplos a seguir, ilustram o comportamento de algumas das condições de sinterização do PZT Nac1, em função da temperatura, em que são mostradas microestruturas características de PZT Fe-Sr sinterizadas. A Figuras 4.19 (a) e (b), apresenta a microestrutura do PZT Nac 1, sinterizado à 1230-3h (a) e 1230-3,5h (b).

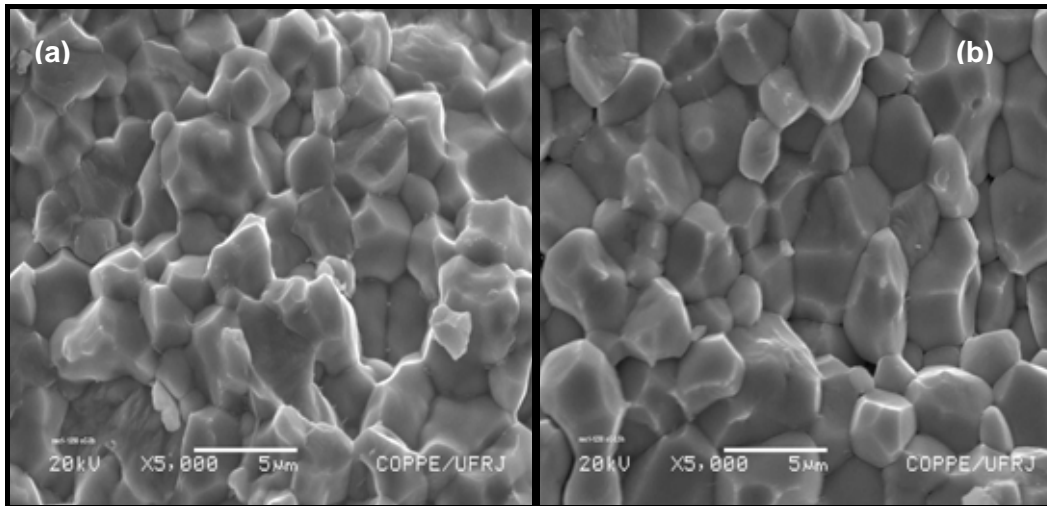


**Figura 4.19** - Microestrutura PZT Nac1: (a)-Sinterizada à 1230°C/3,0h, (b) - Sinterizada à 1230°C/3,5 h.

A diferença de formação microestrutural, entre as duas condições é visível. À 1230 °C -3h, o PZT não apresenta uma sinterização uniforme, a micrografia revela a porosidade e os defeitos provocados no processo de sinterização. Analisando-se a Fig.4.19-b, mesma magnitude, e cuja sinterização foi feita à 1230 °C -3,5h, observa-se uma microestrutura ainda com poros, porém, bem mais definida, onde os octaedros estão evidentes. A distribuição é bimodal e esse efeito está associado aos mecanismos de densificação durante o processo de sinterização.

A condição de sinterização da amostra apresentada na Figura 4.19a, apresenta densificação relativa de 96%, retração linear de 10% e tamanho de grão  $t_G = 4,6 \mu\text{m}$ . A retração está associada à estrutura de defeitos [17].

As micrografias do PZT - Nac1, 1250 °C- 3h e 3,5h podem ser observadas a seguir, na Figura 4.20 (a) e (b).



**Figura 4.20** - Microestrutura PZT Nac1: (a)-Sinterizada à 1250°C/3,0h, (b)- Sinterizada à 1250°C/3,5 h.

A diferença entre a formação microestrutural é bem menor do que as micrografias apresentadas anteriormente. À 1250°C-3h (Fig. 4.20-a), pode-se observar a boa formação de grãos interconectados, com tripla junção (contornos de grão bem definidos) e geométricos. Entre as duas condições é visível a conformação e homogeneidade microestrutural da condição 1250°C-3,5h (Fig. 4.20 b). A micrografia revela baixa porosidade.

A distribuição é bimodal para ambas condições. Em uma análise mais detalhada, pode-se observar que a microestrutura do sinterizado por 3,5h (Fig. 4.20.-b), apresenta microestrutura de geometria octaedral mais relevante que o sinterizado por 3h (Fig. 4.20.-a), cuja densificação, nesta condição foi mais baixa e provavelmente com maior perda de massa do que a condição 3,5h (ver seção 4.4.5 -Perda de PbO).

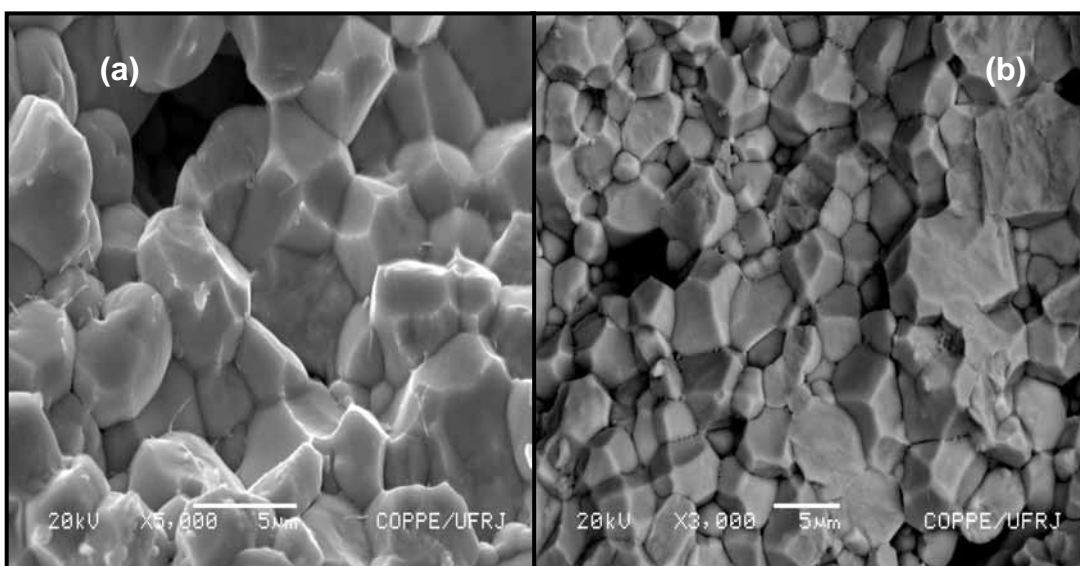
A amostra apresentada na Figura 4.20 (a), Nac1-1250 °C-3h, apresenta densificação de 96%, retração linear de 10,65% e tamanho de grão  $t_G = 4,7\mu\text{m}$ . A condição apresentada na Figura 4.20 (b), apresenta densidade relativa igual 98% e retração de diâmetro de 11,1%, além de tamanho de grão =  $5,0\mu\text{m}$ , porém a perda de massa não condiz com a microestrutura da micrografia apresentada, onde não revela segregação de fase, tal como a condição à 3h.

A micrografia da Figura 4.19 (a) apresenta fratura transgranular em quase toda região da microestrutura, com pequenas zonas indicando fratura intergranular. A micrografia da Figura 4.19 (b) apresenta fratura intergranular, com pequenas zonas de fratura transgranular. A micrografia da Figura 4.20 (a), apresenta fratura do tipo intergranular com algumas zonas demarcadas por fratura transgranular, revelando

uma composição mista de ambos os tipos de fratura. Já a Figura 4.20 (b), apresenta fratura intergranular em praticamente toda a região microestrutural [52,74,92].

Fraturas intergranulares, revelam microestruturas com maior grau de homogeneidade [52]. Por outro lado, fraturas transgranulares, revelam microestruturas menos homogêneas, mas que segundo GUILON et al [92], não afetam as propriedades dielétricas diretamente.

A Figura 4.21(a) e (b), apresenta micrografias características de PZT transgranular das composições Nac1 sinterizada à 1280 °C/3,5h, onde foram aplicados elétrons secundários (a) e elétrons retroespalhados (b).



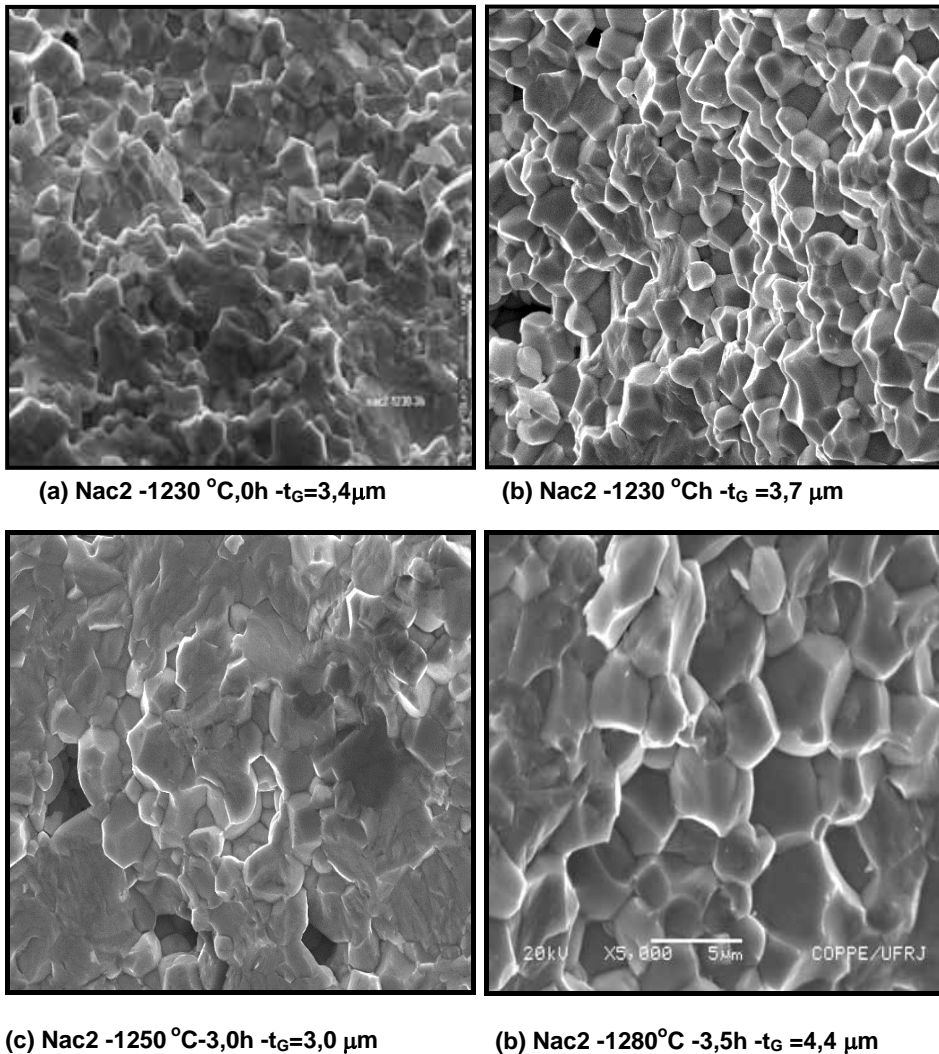
**Figura 4.21-** Microestrutura PZT Nac1, sinterizada à 1280°C/3,5h: (a)- Micrografia revelada por elétrons secundários, magnitude de 5000X e (b)- Micrografia revelada por elétrons retroespalhados, magnitude de 3000X.

A microestrutura revelada por MEV, das superfícies de fratura da composição Nac1, sinterizada à 1280 °C por 3,5h, mostrada na Figura 4.21-a, apresenta uma composição microestrutural essencialmente transgranular, com indicação de fase líquida, nos contornos de grão, além dos defeitos estruturais, com grãos irregulares. Observa-se também a presença de poros, embora não estejam por toda a superfície.

A Figura 4.21(b), revelada por elétrons retroespalhados, fornece uma visualização melhor dos grãos incrustados nos contornos, além da transgranularidade. Tais características podem ser explicadas, levando-se em conta as diferenças de tamanho de partículas dos materiais de partida (os precursores, PbO, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>), que promovem o crescimento de grão irregular, mas, apesar de induzirem a composição à uma microestrutura porosa, podem propiciar a densificação. Além disso,

a possível formação de fase líquida, rica em PbO, pode ter contribuído para a boa densificação da composição também [52], que apresenta densidade relativa de 96 % ( $\rho_r=8,0 \text{ g/cm}^3$ ) e tamanho de grão igual a  $5,33 \mu\text{m}$ .

A Figura 4.22 (a), (b), (c) e (d), apresentam micrografias de superfície de fratura da composição Nac2, sinterizadas à  $1230 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3h e 3,5h.,  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ , ambas por 3,5h.



**Figura 4.22** – Micrografias feitas por MEV, magnitude de 3000X Nac2 , sinterizada à: (a) –  $1230 \text{ }^\circ\text{C}$ -3,0h; (b) - $1230 \text{ }^\circ\text{C}$ -3,5h; (c) - $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ -3,5h e (d)  $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ -3,5.

Para as quatro micrografias apresentadas da Figura 4.22, a transgranularidade das fraturas é evidente. A composição sinterizada à  $1230 \text{ }^\circ\text{C}$ , mostra melhor formação microestrutural no tempo de 3,5h. Na condição de  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  - 3,5h (c), a composição é quase 100% transgranular, para  $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ , no mesmo tempo,

a microestrutura está mais definida, onde se pode observar os grãos na forma octaédrica, porém a morfologia “pontaguda” dos grãos, evidencia a presença de fase líquida nos contornos de grão [82]. A microestrutura indica também deficiência de PbO, pois os contornos apresentam defeitos característicos de perda de PbO [74, 82], além da porosidade presente em todas as micrografias das microestruturas da composição  $\text{Na}_2\text{C}$ .

Para relacionar a volatilização de PbO e a distribuição de poros de um pó cerâmico, é necessário se avaliar os fenômenos que ocorrem nos estágios iniciais de sinterização. Para materiais PZT com certo volume de porosidade, pode ocorrer no início da sinterização, uma saturação dos poros com o PbO volatilizado, o excesso de PbO difunde pelo material, e o que não é acomodado, gera a perda de peso do corpo cerâmico. O excesso de PbO, acima do nível de saturação dos poros necessita ser eliminado dos mesmos.

Uma maior quantidade de porosidade no compacto a verde, implica em uma maior quantidade de PbO presente nos poros, nas primeiras etapas de sinterização (difusão pela superfície e rede).

Quanto ao processo de sinterização, HASEGAWA [73] cita que na sinterização via fase sólida, é necessário que o sistema de pó possua elevada relação área/massa. A força motriz para a sinterização origina-se da redução do excesso de energia livre superficial do pó. Em altas temperaturas o material é transportado de regiões de alto potencial químico para aqueles com potencial mais baixo.

Microscopicamente os processos de transporte de material durante o processo de sinterização se baseia na diferença de pressão entre as superfícies côncavas e convexas das partículas que levam à formação dos contornos de grãos em direção ao centro da curvatura e resultam na eliminação dos poros e no crescimento de grão [26,73, 91].

O transporte de material pode ser feito através de dos mecanismos descritos na Tabela 4.10.



**Tabela 4.10– Tipos de mecanismos de transporte de massa durante a sinterização via fase sólida [73].**

Número	Mecanismo	Origem	Destino
1	Difusão pela Superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela Rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de Vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de Grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de Grão	Pescoço
6	Difusão de Discordâncias	Discordâncias	Pescoço

Analisando-se os mecanismos de transporte de massa citados na Tabela 4.10 é possível separar estes em dois grupos distintos, sendo aqueles que apenas promovem o transporte de massa e os que transportam massa promovendo a densificação. Os mecanismos de difusão pela superfície e a condensação e evaporação pertencem ao primeiro grupo, e a difusão pela rede e a difusão pelo contorno são responsáveis pela densificação do corpo cerâmico e eliminação da porosidade [26,73,91]

A sinterização via fase líquida consiste na introdução de um agente formador de líquido em quantidade suficiente para criar uma camada fina que envolva todas as partículas. Esta técnica é comumente utilizada para se obter cerâmicas densas utilizando-se de temperaturas menores de sinterização. Para cerâmicas PZT esse processo não é muito empregado, quando o propósito é justamente observar o efeito dos dopantes nas propriedades elétricas e piezelétricas. Os mecanismos que envolvem a volatilização de PbO, já é por si só um agente de sinterização, pois pode promover a densificação. Esse fato explica os resultados de densidades obtidos para as composições estudadas.

Nota-se que embora, algumas micrografias tenham revelado, um certo grau de porosidade e/ou deficiência de PbO, pelo aspecto morfológico dos grãos, as densidades das composições, não apresentaram quedas acentuadas. Sendo registrada a menor densidade, no valor de 7,64 g/cm<sup>3</sup>, para o Nac2-1280 °C/3,5h, o

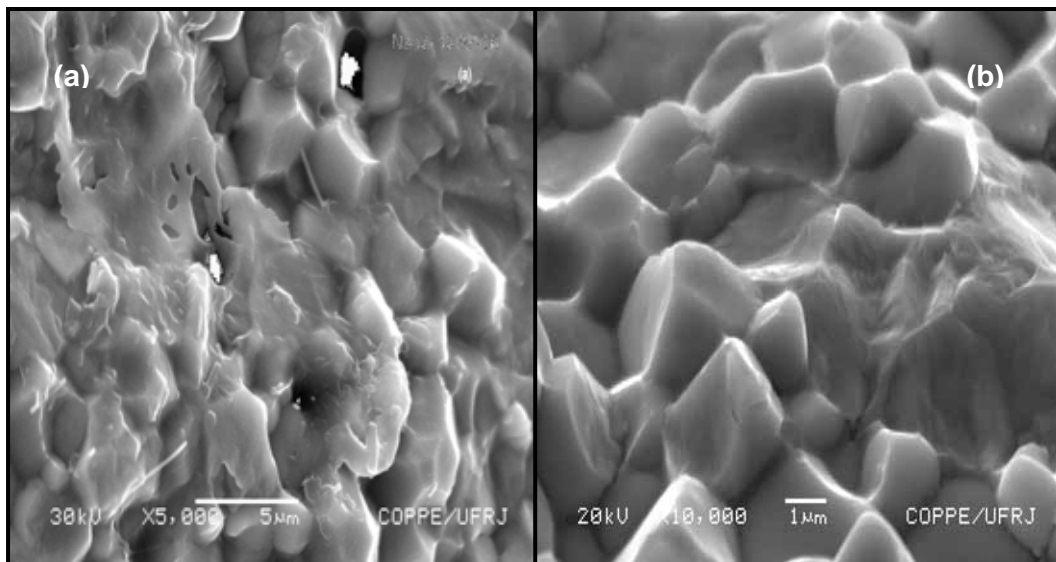
que corresponde a 95 % da densidade teórica.

As menores densidades foram registradas para o pó PZT Imp, ainda assim, o menor valor obtido, foi para a condição de maior temperatura e tempo, ou seja, 1280 °C por 3,5h.

Independente do mecanismo de sinterização predominante em temperaturas elevadas, o fenômeno de densificação irá ocorrer, onde o sistema procura fechar ou eliminar os poros pelas partículas que tendem a migrar para os interstícios, tal mecanismo depende fortemente do grau inicial de empacotamento das partículas e da quantidade de energia fornecido ao sistema na forma de calor e do tempo de queima do material [91].

As micrografias apresentadas nas Figura 4.23 (a) e (b) apresentam características típicas de materiais PZT com formação de fases líquida de PbO.

A formação de fase líquida observada na figura, ocorreu provavelmente porque nas etapas finais de sinterização, quando os poros se fecham, e a pressão de vapor aumenta, o PbO é então eliminado, porém se não for, difundirá pelo contorno de grão ou permanecerá como segunda fase. Tais fenômenos explicam a formação de fase líquida observada em muito materiais do sistema ternário PT – PZ –PZT [88].



**Figura 4.23** - Microestrutura PZT Nac2: (a) Sinterizada à 1250/3,0h (b) - Sinterizada à 1280/3,0 h

Embora seja evidente a formação de fase líquida nas duas composições, mostradas na Figura 4.23, acredita-se que sejam apenas fases cristalinas da própria composição, descartando a possibilidade de haver formação de outros compostos,

diferentes da composição  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ , como é o caso de compostos de fusão incongruente, que ao fundirem, formam fase líquida de diferentes composições, solidificando e formando nova fase cristalina, classificado de ponto peritético [32]. Analisando o diagrama de fase do sistema ternário  $\text{PbO-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (Figura 2.8), JAFFE [9] concluiu que, as únicas fases que se apresentam estáveis é a solução sólida de  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  e o composto  $\text{ZrTiO}_4$ . O  $\text{PbO}$  presente no sistema varia sua composição, o  $\text{PbTiO}_3$  funde congruentemente à  $1285^\circ\text{C}$ . Enquanto que o  $\text{PbZrO}_4$  é instável acima de  $1000^\circ\text{C}$  e funde incongruentemente a  $1570^\circ\text{C}$ , acima dessa temperatura se decompõe em  $\text{ZrO}_2$  + líquido. A fusão da solução sólida de PZT, passa de congruente a incongruente em  $\sim 1340^\circ\text{C}$ .

Segundo, FERNANDÉZ et al, a formação de um líquido cujo contém uma alta solubilidade para o PZT, é consistente com o diagrama de fase  $\text{PbO-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ . No entanto, acredita-se que a composição de tal líquido esteja perto do eutético da solução  $\text{PbO-TiO}_2$ , cujo ocorre em aproximadamente 89 mol% de  $\text{PbO}$ , à  $838^\circ\text{C}$ . Nos primeiros estágios do fenômeno de transporte de  $\text{PbO}$  para a superfície das partículas (Tabela 4.10), o contorno de grão é formado via mecanismos de vaporização/condensação, devido a alta pressão parcial de  $\text{PbO}$ , nesse estágio, a presença de  $\text{Zr}^{+4}$  e  $\text{Ti}^{+4}$ , no líquido formado, sugere que esse dissolva a solução sólida de PZT.

Na Figura 4.23 (a) pode-se observar a formação de uma fase sólida, com características de fase líquida, recobrando a microestrutura, que após um tempo, provavelmente, sinterizou ou resinterizou.

#### **4.4.7 - Caracterização Microestrutural:**

A caracterização microestrutural tem como propósito a análise do comportamento cerâmico dos corpos de prova obtidos, para melhor o compreensão do resultados posteriores de medidas elétricas, principal objetivo do produto finalizado, ou seja, o elemento ativo dos transdutores eletroacústicos.

Os PZTs dopados com Fe e Sr estudado neste trabalho de Tese, possuem características de PZT "duro". As composições estudadas até essa etapa, foram as composições nacionais Nac1 e Nac2, e a composição Imp, utilizando-se pó comercial importado EC-69<sup>®</sup>, todas processadas após calcinação das nacionais, nas mesmas condições de temperatura e tempo.

Os pós calcinados à 850 °C/3,5h, foram prensados à 70 MPa uniaxialmente e 200 MPa isostaticamente e sinterizados em sistema fechado com pó –atmosfera a base de PZ+Z.

As temperaturas estudadas, foram de 1230 a 1280 °C, com intervalo de 30 °C, para dois tempos , 3 e 3, 5h. Gerando 6 condições para cada pó e 18 condições ao todo .

#### **4.4.7.1-Determinação do Tamanho de Grão:**

A medida do tamanho de grão foi realizada com base nas micrografias feitas por MEV. Utilizou-se o método de interceptação (seção 3.4.7).

Os cálculos para as energias de ativação e equações de crescimento de grão, foram realizados baseados na Lei de Crescimento de Grão.

Foram utilizados como parâmetros os dados de tamanho de grão das composições nacionais, Nac1 e Nac2 , para os dois tempos de sinterização, 3 e 3,5h e nas seguintes temperaturas: Nac1- 1250 e 1280 °C e Nac2- 1230 e 1280 °C. A composição Imp, não participou dos cálculos, por insuficiência de dados de tamanho de grão.

#### **Lei Empírica de Crescimento de Grão:**

As primeiras investigações para crescimento de grão foram realizadas em microestrutura de metais, onde dois tipos de crescimento foram estudados, o crescimento normal ou contínuo e o anormal, que também é tratado pela literatura, como anômalo ou descontínuo [91,93]. Para materiais monofásicos, o crescimento é considerado contínuo, pois ocorre de forma gradual, porém para materiais que possuem dispersão de partículas distintas, formando um sistema policristalino, o crescimento pode ser fortemente inibido até determinada temperatura. Quando ultrapassada essa temperatura, grãos de grandes dimensões se desenvolvem abruptamente, em uma matriz de grãos consideravelmente menores.

Segundo KINGERY [91] e BURKE [94], o termo recristalização não era bem definido, e era confundido com crescimento de grão. O crescimento de grão é provocado por tensão superficial nos contornos de grão, através de forças diretivas (força motriz), que atuam na cinética de reação quando os fenômenos de transporte de massa estão sendo processados (Tabela 4.10).

As investigações evoluíram e, BECK e KREMER [95], demonstram através de experimentos de crescimento de grãos isotérmicos que a lei empírica que rege o processo de crescimento de grão pode ser quantificada através da equação:

$$G_t^n = Kt. \quad (4.2)$$

Onde:  $G$  = Tamanho médio de grão, após um tempo  $t$ ;  
 $t$  = tempo de sinterização;  
 $K$  = Constante de Proporcionalidade;  
 $n$  = exponencial do tempo.

A equação impõe que, para  $t=0 \rightarrow D=0$ , o que não ocorre na realidade. Uma forma alternativa e freqüentemente utilizada para expressar a mesma relação é dada por:

$$G_t^n - G_0^n = Kt, \quad (4.3)$$

Essa equação é denominada de: “Equação Fenomenológica de Crescimento de Grão” [96].

Onde:  $G$  = Tamanho médio de grão, após um tempo  $t$ ;  
 $G_0 = G_0$  é o tamanho de grão inicial;  
 $t$  = tempo de sinterização;  
 $K$  = Constante de Proporcionalidade;  
 $n$  = exponencial da temperatura.

Nos mecanismo de sinterização[96],  $n$  vale: 1 para a difusão por fluxo viscoso; 2 para a difusão por retículo cristalino e 3 para difusão por contorno de grão.

As duas equações são equivalentes para o caso de um valor de  $G_0$  ser desprezível em relação a  $G$ , o que ocorre em um grande número de aplicações. Das relações descritas acima, conclui-se que há um tamanho final de grão para cada temperatura. Isso se deve ao fato do crescimento ser regido por uma lei logarítmica. O crescimento é extremamente lento para intervalos de tempo elevados.

## **Mecanismos de Crescimento:**

### **Recristalização e Crescimento de grão**

A recristalização primária é um dos processos de redução de energia livre num material deformado que está sujeito a um tratamento térmico [97]. Quando ela é considerada concluída, apesar de uma significativa redução de tensões internas e de energia livre, o material ainda se encontra num estado metaestável, onde há grande quantidade de energia associada às interfaces entre os grãos. A diminuição dessa quantidade é a forma mais imediata para que o material possa alcançar um estado de menor energia. O potencial termodinâmico para o crescimento de grão é, portanto, a diminuição da energia livre associada aos seus contornos, ou seja, às superfícies que os separam. Em princípio o processo continua até que todas as interfaces sejam eliminadas (o material se transforma em um monocristal), mas na prática ele é sempre interrompido antes que isso ocorra. O resultado, portanto, é sempre um arranjo metaestável [93].

Segundo DUTRA [98], o aumento no tamanho de grão envolve a diminuição na área de contornos de grão por unidade de volume e, portanto, diminui a energia de superfície do contorno de grão por unidade de volume. Visto que este último fornece o potencial termodinâmico para o crescimento de grão, segue-se que, ao aumentar o tamanho de grão, por crescimento, automaticamente reduz-se o potencial termodinâmico para posterior crescimento. O autor cita ainda que, a velocidade de crescimento de grão diminui, com a redução do potencial termodinâmico e torna-se efetivamente zero quando a área de contornos de grão não é extensa suficiente para fornecer um potencial termodinâmico adequado para sustentar o crescimento de grão naquela temperatura de sinterização em questão. Tal limitação de crescimento é derivada da própria natureza da cinética de crescimento de grão do material. **O processo de crescimento ocorre pela movimentação dos contornos de grão.**

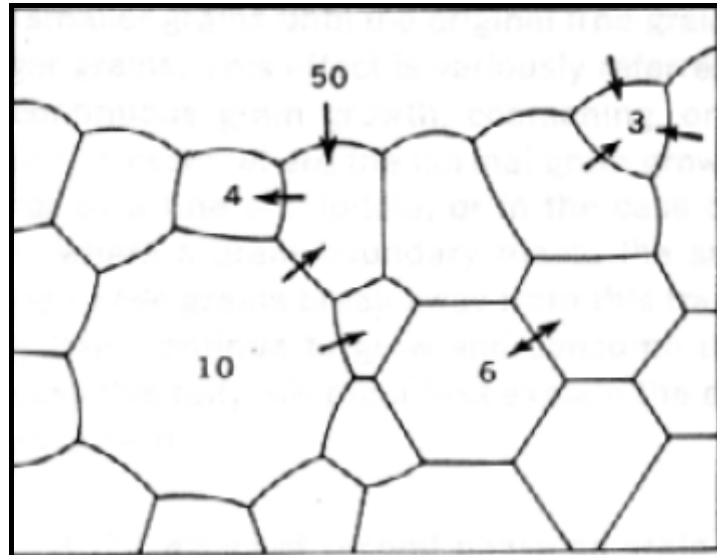
### **Movimentação de contornos de grão:**

A movimentação dos contornos de grão durante o crescimento de grão obedece a alguns princípios elementares relacionados com a sua geometria.

O ângulo entre os contornos e a sua curvatura são os dois princípios geométricos que governam o crescimento de grão, baseados no potencial termodinâmico, citado por DUTRA [98]. A consequência importante é que os grãos com acentuada curvatura (os menores e com número de lados inferior a seis) tendem

a ser consumidos pelos maiores (e com mais de 6 lados). Pode-se dizer portanto, que os grãos maiores crescem suprimindo os menores.

A Figura 4.25, apresenta um esquema hipotético de um sistema policristalino.



**Figura 4.24** – Desenho esquemático de espécie policristalina, representando os contornos dos grãos [94],

Os grãos com mais lados (normalmente os maiores) e sua direção de migração são representados no esquema. Os menores, com menos de seis lados, diminuem e os hexagonais ficam estáveis.

#### **Equação de Crescimento de Grão- Cálculo da Energia de Ativação-Q (Kcal/mol) :**

Segundo BROOK [99], as medidas para cálculo da cinética de crescimento de grão “normal”, concentra-se , geralmente nos seguintes itens:

- (i) – Demonstração que o crescimento normal está ocorrendo,
- (ii) – Medida do expoente de crescimento,  $n$ , e ,
- (iii) - Medida da energia de ativação ,  $E_a$  (ou  $Q_G$ , como descrita na Equação de Arrhenius , mostrada a seguir na Equação 4.5).

BROOK [99], cita que destacando-se esses três parâmetros, explicações inequívocas do comportamento de crescimento de grão, serão descartados.

Uma vez a energia de ativação ( $E_a$ ) tendo sido calculada,  $n$  pode ser determinado e os mecanismos de difusão, que agem nos estágios de sinterização, podem ser hipoteticamente identificados. O parâmetro  $n$ , mesmo quando um valor constante é observado sobre uma larga escala de temperatura e tamanho de grão, não indica um mecanismo específico, onde o mais comumente observado é o valor de  $n=3$ , que pode ser indicativo de um dos 5 processos de separação (Tabela 4.10).

BURKE [91] demonstrou que o potencial termodinâmico para o crescimento de grão é a redução da energia associada com o decréscimo na área do contorno de grão, e propôs que a taxa de migração dos contornos é inversamente proporcional ao raio médio de curvatura dos mesmos.

A velocidade de migração dos contornos de grão, em condições isotérmicas, é dada pela relação:

$$G = K' \sigma \frac{V}{r} \quad (4.4)$$

- onde:
- $G$  = Tamanho médio do grão
  - $K'$  = Constante (varia exponencialmente com a temperatura).
  - $\sigma$  = Tensão Superficial.
  - $V$  = Volume atômico.
  - $r$  = raio médio de curvatura do grão

Aplicando-se na Equação de Arrhenius, que estabelece a relação da constante  $k$  com a energia aparente de ativação  $Q$  então podemos escrever:

$$K' = K'_0 \exp \left( - \frac{Q_G}{RT} \right) \quad (4.5)$$

- Onde:
- $K'$  = Constante de proporcionalidade;
  - $K'_0$  = Constante de proporcionalidade na Equação de Arrhenius;
  - $Q_G$  = energia de ativação do material a uma dada
  - $R$  = Constante dos gases ;
  - $T$  = Temperatura absoluta.

Calculando-se  $Q$  ( $E_a$ ), e aplicando-se a equação (4.2)  $\rightarrow G_t^n = Kt.$ , é possível prescrever a Equação de Crescimento de Grão para as composições estudadas, a partir da seguinte Equação (4.5), a Equação do crescimento de grão, será:



$$K=K_0.e^{-E/RT} \quad (4.6)$$

### **Equação de Crescimento de Grão para as Composições Nac1 e Nac2:**

A medida do tamanho de grão foi realizada com base nas micrografias feitas por MEV. Utilizou-se o método de interceptação (seção 3.4.7).

A tabela 4.11, mostra os valores obtidos para as amostras das três condições. O PZT Imp, só apresentou resultados de contagem de grão para duas condições, pois as micrografias não revelaram os grãos.

**Tabela 4.11 - Tamanho médio de Grão ( $\mu\text{m}$ ) em Função das condições de Sinterização.**

Condições de Sinterização	Tamanho de Grão $G_t$ ( $\mu\text{m}$ )		
	Nac1	Nac2	Imp
T.(°C)/t(h)			
1230 – 3,0	4,6	3,4	
1250	4,7	4,14	
1280	5,12	3,9	
1230 -3,5	4,4	3,7	4,5
1250	5,00	3,0	
1280	5,33	4,4	2,0

A Tabela 4.12, fornece os valores do coeficiente n, para as temperaturas empregadas e os respectivos valores de K (taxa de crescimento).

**Tabela 4.12 – Parâmetros para cálculo da Equação de Crescimento de Grão para as composições nacionais Nac1 e Nac2 .**

Temperatura (°C)	n	K
<b>Nac1</b>		
1250	2,49	4,38
1280	3,83	0,049
<b>Nac2</b>		
1230	1,82	8,62
1280	1,14	4,33

A Tabela 4.1.3, informa os valores das energias de ativação calculadas em Kcal/mol das composições

**Tabela 4.13- Energia de ativação para o crescimento de grão durante a sinterização.**

E (Kcal/mol)	$K_0$
<b>Nac1</b>	
377,15	$5,85 \times 10^{-51}$
<b>Nac2</b>	
-107,69	$3,03 \times 10^{-19}$

As Equações 4.7 e 4.8, descrevem as Equações de Crescimento de Grão para as composições Nac1 e Nac2:

$$\text{Nac1:} \quad G_t^n = 5,85 \times 10^{51} \exp(-377,15 / RT) \times t \quad (4.7)$$

$$\text{Nac2:} \quad G_t^n = 3,03 \times 10^{-19} \exp(107.69 / RT) \times t \quad (4.8)$$

#### **Influência da substituição de dopante isovalente ( $\text{Sr}^{+2}$ ) e ( $\text{Fe}^{+3}$ ) na Cinética de Crescimento de Grão:**

As composições estudadas foram co-dopadas com  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Sr}^{+2}$

Os resultados obtidos de tamanho de grão e os valores de energia de ativação, 377,15 Kcal/mol para o Nac1 e 107,69 Kcal/mol para o Nac2, revelam que o crescimento de grão para as duas composições, possui cinética de crescimento diferente. Isso está associado à quantidade de dopante adicionado a cada composição, 0,21 e 0,41 mol % de  $\text{Fe}^{+3}$ , para o Nac1 e Nac2, respectivamente. A taxa de crescimento de grão é reduzida quando dopantes como o  $\text{Fe}^{+3}$  estão presentes na rede cristalina [90]. Acredita-se que a concentração de íons dopantes esteja localizada na região de contorno de grão, onde ocorre o crescimento [91-94,98-9], reduzindo drasticamente a mobilidade dos grãos, provocando a inibição destes, reduzindo a

difusão nos fenômenos de transporte de massa que ocorrem no processo de sinterização [16,91].

Em composições PZT dopadas com Sr [9], foi observado aumento das constantes dielétrica e piezométrica, bem como o fator de acoplamento eletromecânico. Além disso, verificou-se a redução do fator de dissipação, sobretudo quando se reporta à composições situadas no contorno de fase morfotrópica (soluções sólidas morfotrópicas). Este comportamento tende a aumentar quando se adiciona até 6 mol % de Sr e então decresce quando o conteúdo de Sr aumenta a partir de 6 mol % [8]. Esta variação pode ser explicada com base na mais alta taxa de sinterização do PZT quando dopado com Sr. O tamanho desse cátion sendo menor que o do Pb, causa defeitos de rede, acentuando o processo de difusão. O Sr atua como “ajudante de sinterização” até uma certa concentração. Isto conduz a uma estrutura de grão mais isenta de poros. Visto que grãos isentos de poros têm menos tendência à perdas dielétricas, reduzindo portanto o valor da  $\tan \delta$ . Cerâmicas PZT/Sr com melhores densificações e maiores grãos pode ser motivo de mais alta constante dielétrica [8].

Outro efeito do Sr é mover o contorno morfotrópico através do lado romboédrico e, além disto, existe um decréscimo na distorção da simetria cúbica. Em alguns casos o Sr também inibe o crescimento de grão [8].

Por substituição parcial de  $Pb^{+2}$  por  $Sr^{+2}$  em cerâmica de titanato zirconato de chumbo, ocorre substancial aumento na constante dielétrica. Este efeito é mais pronunciado próximo ao contorno morfotrópico sobre o lado tetragonal, onde com Sr, relativamente altos níveis de coeficiente planar são também mantidos. Comparada à composição não modificada, a composição contendo íons  $Sr^{+2}$  como dopante, é “endurecedora” dielectricamente e é mais difícil para despolarizar. Esse efeito aumenta quando íons Fe são adicionados.

Segundo NÓBREGA [101], a identificação dos processos de transporte envolvidos na sinterização podem ser identificados pela comparação da cinética de crescimento de grão com outros processos de transporte de massa que ocorrem simultaneamente.

JORGENSEN [100] cita que, íons dopantes se concentram próximo aos contornos de grãos e reduzem substancialmente a mobilidade destes. Quando o contorno se move, ele deve arrastar com ele o excesso (adsorvido) de impurezas.

BROOK [99], descreve valor de  $n=3$ , para o mecanismo de arraste de impureza pelos contornos de grão, quando a solubilidade ainda é baixa e,  $n=2$ , quando a solubilidade do mecanismo de arraste é alta. O autor também descreve, valor de

$n=4$ , quando a coalescência e segunda fase está ocorrendo por difusão pelos contornos de grão.

A energia de ativação para a migração dos contornos de grão é aquela própria para a difusão dos íons nos compostos iônicos, assim sendo, o íon que se move mais lentamente é o que controla o processo de crescimento [101-2].

Essa hipótese, vai de encontro, ao ocorrido para as composições Nac1 e Nac2. Quando a concentração de dopante é maior, a geração de vacâncias de oxigênio, também será maior, diminuindo a mobilidade, com dito anteriormente.

A entrada de um aceitador na rede, modifica a “função” do dopante isovalente Sr, pelo menos em parte. Dopantes  $Fe^{+3}$  parece ter importante influência no crescimento do grão, contribuindo para a inibição [90,103]. Provavelmente seja porque o ferro, sendo um cátion aceitador, cria vacâncias de oxigênio, e esse por sua vez é o responsável por frear a migração no contorno do grão, pois dificulta a mobilidade das espécies. O que vai de encontro com o estudo de JORGENSEN [100] e NÓBREGA [101], como citado acima.

Portanto, o íon que governa a cinética de reação para o crescimento de grão nas composições estudadas, é o  $Fe^{+3}$ , comprovado pelas Equações de crescimento de grão (4.7 e 4.8).

ATKIN [16], cita que cátions de ferro ocupam os sítios B (que criam vacâncias de oxigênio), cuja cinética de reação é mais lenta que nos sítios A (vacâncias de Pb), o autor cita também que metais trivalentes ou pentavalentes substituídos pelo titânio tetravalente da composição retardam o crescimento do grão. Por outro lado, embora o Sr seja um cátion isovalente, visto que não cria vacâncias na rede, ele substitui o Pb, nos sítios A., por ser menos denso, causa defeitos de rede com maior difusividade que o Pb, acentuando portanto o processo de difusão.

A adição de  $Fe^{+3}$ , pode anular o efeito do isovalente, pois devido ao processo de formação de oxigênio vacante, a orientação dos domínios são restringidas nas paredes de domínios por causa do fluxo de  $O_2$  presente.

O efeito do tamanho de grão está perfeitamente ligado à modificação de cerâmicas de PZT, visto que toda interdifusão ocorre nos contornos de grãos. Inúmeros trabalhos publicados sobre o efeito microestrutural nas propriedades físicas e elétricas mostram que não somente o crescimento, mas também todo o comportamento dos mecanismos extrínsecos e intrínsecos do interior do grão atua efetivamente no comportamento do PZT ao ser polarizado [18] O PZT é sensível à variações estequiométricas, justamente devido aos defeitos criados na rede por formação de vacâncias.

## **Influência dos dopantes para as composições Nac1 e Nac2.**

WESTON e colaboradores [90] cita que Íons  $Fe^{+3}$  ocupam sítios octaedros dentro da rede perovskita, o que é esperado, devido à pequena diferença entre o raio iônico do  $Fe^{+3}$  e o cátion de sítio B tetravalente. Pequenas adições de  $Fe_2O_3$  (>0,2% em peso) mostraram diminuição na permissividade e fator de dissipação ( $tg \delta$ ), enquanto o fator de qualidade mecânica ( $Q_m$ ) e constante de frequência  $N_p$  [90] aumentaram. A dependência das propriedades eletromecânicas sobre o tamanho de grão é similar para materiais não-contaminados e dopados com  $Fe_2O_3$ . A presença de  $Fe_2O_3$  inibe o crescimento de grão e baixa o tamanho de grão limite abaixo do qual as propriedades eletromecânicas variam rapidamente com o tamanho de grão.

O autor apresenta em seu trabalho, valores de resultados de PZT dop com ferro 0,2 mo%, sinterizado em atmosfera redutora de  $O_2$  controlada em três diferentes pressões aplicadas. O que se pode observar é que há um leve decréscimo da constante dielétrica e do fator de acoplamento mecânico com a diminuição da pressão parcial de  $O_2$ . Esse decréscimo foi observado em ambas composições, dopada e não-dopada, o que se pode concluir segundo o autor, que o estado de oxidação do ferro incorporado à solução sólida de PZT, não varia com as mudanças na pressão parcial de  $O_2$ . Observa-se porém que aonde a densificação foi maior, os resultados apresentaram melhora, ou seja, na constante dielétrica ( $K_{33}$ ) e no fator de acoplamento mecânico ( $K_p$ ).

WESTON [90] constata que nem sempre o percentual de dopagem que melhora uma propriedade, é igual para outras. No que diz respeito a crescimento de grão. O autor cita a possibilidade de concentrações maiores provocar um crescimento de grão e não uma inibição, o que afeta diretamente, o fator de dissipação, o mais interessante, vale a pena ressaltar, é que a dopagem e não dopagem parece não afetar o tamanho do grão, porém em um outro ensaio, prova o quanto o tamanho de grão pode influenciar nas propriedades, ainda que seja, uma ínfima quantidade.

Como conclusão ele sugere a dopagem dupla, com ferro e estrôncio, para balancear as medidas eletrofísicas do PZT –Fe.

É possível que o dopante Sr, não tenha participado desse processo de inibição de grão, visto que seu % molar foi 1,5mol % para ambas composições. Mas provocou melhoras, significantes no fator de perda dielétrica, por exemplo.

#### 4.5 - Escolha da Composição e condição de Temperatura e Tempo ideais.

A composição Nac1, com menor % molar de Fé (0,21 mol%), não apresenta grandes variações nos resultados obtidos de medidas físicas em relação a composição Nac2.. Assim sendo, a partir dessa etapa , para estudo comparativo com a composição Imp, serão considerados os resultados da composição Nac2, com o objetivo de se obter corpos cerâmicos dentro das especificações das Normas Militares [2]. A caracterização elétrica foi feita para as 18 condições de estudo.

Como este trabalho de Tese, foi conduzido com três temperaturas e dois tempos, observou-se que os melhores comportamentos na média global, foi de 1250-3,5h, Apenas os resultados de  $K_{33}^T$  ( $\epsilon_3^T/\epsilon_0$ ) estão ligeiramente maiores, na composição Nac1, os demais valores, tais como  $K_p$  ,  $Q_m$  e  $N_p$  , estão maiores para essa condições de 1250° , 3,5h da composição Nac2.

##### 4.5.1- Composição Nacional escolhida para estudos das medidas elétricas e piezelétricas:

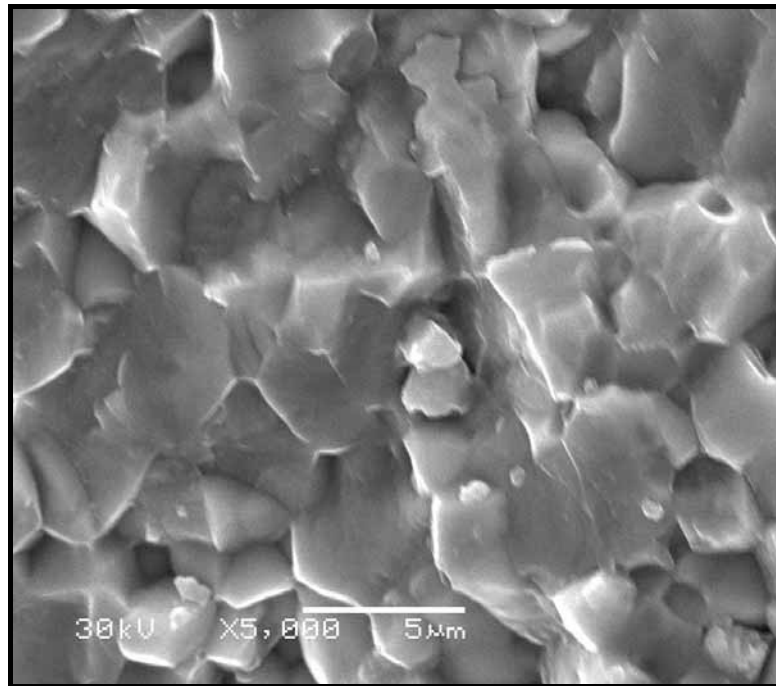
A Tabela 4.14, apresenta a condição de sinterização da composição Nac2, escolhida para efeito comparativo à condição de sinterização da composição PZT Imp.

**Tabela 4.14- Dados das Composições Escolhidas para Estudo das Propriedades Piezelétricas**

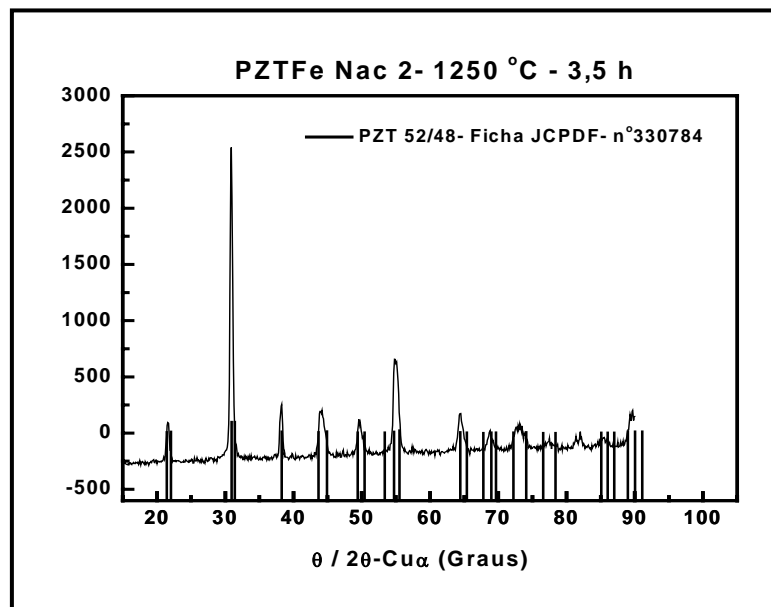
Composições Escolhidas	Nac2- :0,41 mol % de Fe e 1,5 mol% de Sr	Composição Imp
Condições de Sinterização escolhida (T °C/- h)	1250	1250
<b>Medidas Físicas apresentadas:</b>		
Densidade geométrica (g/cm <sup>3</sup> )	7,72	7,71
	96,5	96
Densidade Relativa ( $\rho/\rho_r$ )		
Tamanho de Grão ( $\mu\text{m}$ ) - $t_G$	3,0	-----
Retração $\phi$ - (%)	11,61	11,13

#### 4.5.2- Micrografias e Difratogramas das Composições escolhidas:

As Figuras mostradas a seguir, ilustram as micrografias feitas em MEV das composições Nac2 e Importada. Figuras 4.25 (MEV) e 4.26(DRX), correspondem ao PZT Nac2 , e as Figuras 4.27 e 4.28, ao PZT Imp.

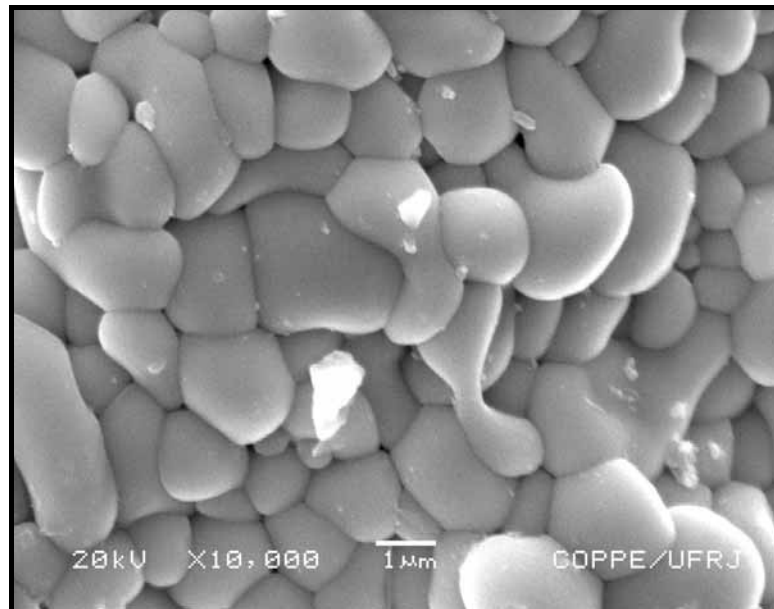


**Figura 4.25-** Micrografia feita em MEV da superfície de fratura do PZT Nac2 -1250 °C- 3,5h.

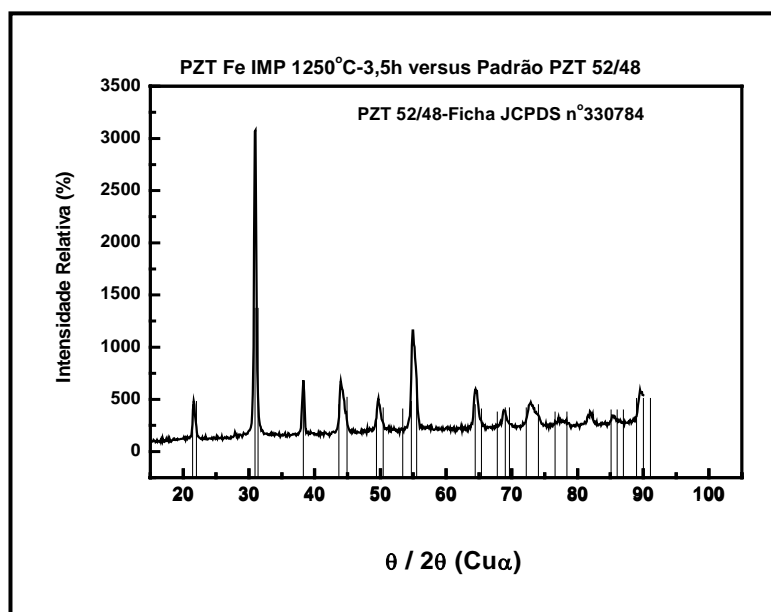


**Figura 4.26 -** DRX do PZT Nac2 à 1250 °C-3,5h contra Padrão PZT JCPDS-33-0784.

A micrografia (Figura 4.25) apresenta fratura transgranular, com pequenas zonas intergranular, indica também a presença de fase líquida devido à difusão de PbO, entretanto o difratograma de raios-X (Figura 4.26), não apresenta evidências de fases livres ou secundárias, é portanto provável que esse PbO, tenha se difundido nos contornos de grão.



**Figura 4.27-** Micrografia feita em MEV da superfície de fratura do PZT Imp-1250 °C-3,5h.



**Figura 4.28 -** DRX do PZT Imp à 1250 °C-3,5h contra Padrão PZT JCPDS-33-0784.



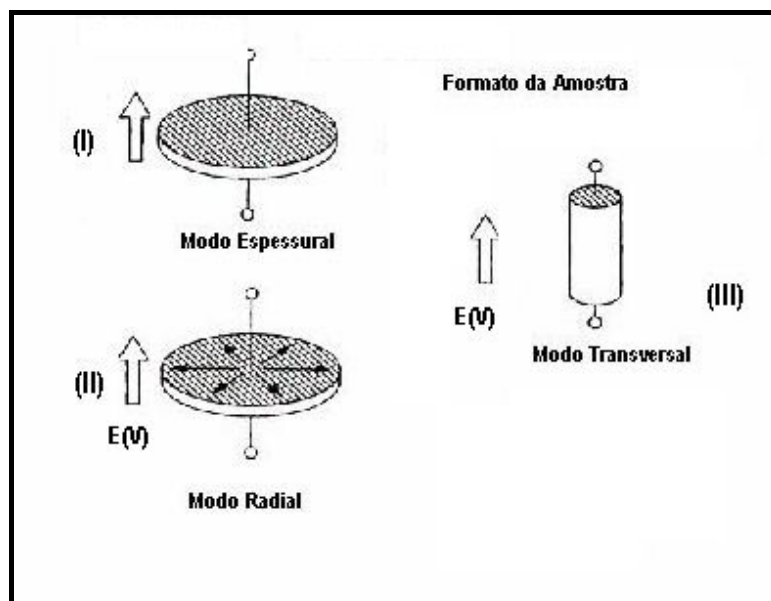
A micrografia da Figura 4.27, revela os contornos de grão do PZT Imp à 1250 °C- 3,5h. As manchas brancas, são referentes a contaminação de cola prata, ocorrida no preparo da amostra de fratura, o formato modular, não permite observar a geometria octaédrica do PZT, mas apresenta formação homogênea e provavelmente bimodal, com crescimento irregular. Não há evidências de fases secundárias, o que também é confirmado pelo difratograma da Figura 4.28.

Ambas estruturas indicam possuir alta simetria tetragonal /romboédrica, observada pela altura do pico de intensidade 100%.

#### 4.6- Medidas das Propriedades Piezelétricas:

As medidas elétricas feitas com os corpos cerâmicos recobertos com eletrodo de prata e polarizados, segue uma determinação de medidas padronizadas pelo IRE [60]. A Figura 4.29, ilustra os modos vibracionais que um disco cerâmico apresenta, ao ser induzido a um campo elétrico.

O método utilizado para a medição das amostras polarizadas, é o de ressonância e anti-ressonância, cuja técnica foi descrita no terceiro capítulo, seção 3.6.4



**Figura 4.29** – Formas geométricas usadas para as cerâmicas piezelétricas, polarizadas na direção do campo aplicado [104].

Para discos cerâmicos de espessura fina, as medidas estabelecidas são descritas na tabela 4.15.

**Tabela 4.15 - Requisitos dimensionais para Discos e Cilindros Cerâmicos Piezelétricos, Polarizados [74]:**

(I)/(II)	(III)
$d \geq 10 t$	$l \geq 2,5 a, e, d$
Dimensões requeridas	
$d = 31,8m$	$l = 15 \text{ mm}$
$e = 2,5 \text{ mm}$	$d = 5 \text{ mm}$
$K_p, K_3^T, \text{tg } \delta, Q_m$	$K_{31}, K_3^T, \text{tg } \delta, S_{33}^D, S_{33}^E,$ $d_{33}, g_{33}, Q_m$

Além da geometria de anel, o PZT III também comporta geometria em forma de discos (III), que foi a empregada neste trabalho. As medidas de dimensões, seguem as especificações das Normas Militares – DoD- STD-Mil [2], para cerâmicas PZT Tipo III, “Hard PZT”, empregadas em projetores eletroacústicos (seção 2.13).

#### **4.6.1- Caracterização Piezelétrica das Composições Nacional – (Nac 2) e Importada (Imp) - Sinterizadas à 1250 °C/3,5h:**

Condições de Polarização - As seguintes condições de polarização foram empregadas:

- Campo elétrico variado entre 3,0 e 4,5 kV/mm, com intervalo de 0,5 KV.
- Óleo Utilizado para o banho térmico – Óleo de silicone
- Temperatura - 80°C
- Tempo de Polarização - 30 minutos.

As condições foram selecionadas, por dados experimentais de trabalhos realizados anteriormente, descritas na seção 3.6.4.2.

Cada dado experimental tabelado, corresponde à média de 4 valores medidos, pois muitas amostras romperam ao receber forte indução elétrica (acima de 4 KV/mm).

### Propriedades Piezelétricas x Temperatura de Sinterização - Dados Tabelados:

As Tabelas 4.16, e 4.17, apresentam os valores das medidas elétricas para as duas composições, Nac2 e Imp.- 1250<sup>o</sup>C/3,5h., e os valores tabelados de três fontes de informação [2, 9, 53].

**Tabela 4.16- Valores das medidas elétricas e piezelétricas das composições Nac2 e Imp.**

PZT Fe Nac 2 -1250 °C -3,5h													
T(°C)	Diâm.	fa	fr	Kp	Kt	Cp	Keff	Qm	Yr=1/Z	Dens	Np	K <sub>33</sub> T	Tan δ
3h	(mm)	(KHz)	(KHz)			(nF)			(ohms)	(g/cm3)	(Hz.m)		
1250	32,04	82,5	71,8	0,55	0,53	2,89E-09	0,49	779	0,24	7,72	2.300	703	0,0021
APÓS 10 DIAS													
1250	32,04	82,0	72,2	0,53	0,54	Env (%) 1,1	0,47	925	0,26		2.313	684	0,0038
PZT Fe Imp -1250 °C -3,5h													
1250	31,82	83,4	73,4	0,53	0,53	3,45E-09	0,48	908	0,21	7,71	2338	922	0,001
APÓS 10 DIAS													
1250	31,82	83,7	73,9	0,53	0,53	-----	0,47	1182	0,41		2350	901	0,0006

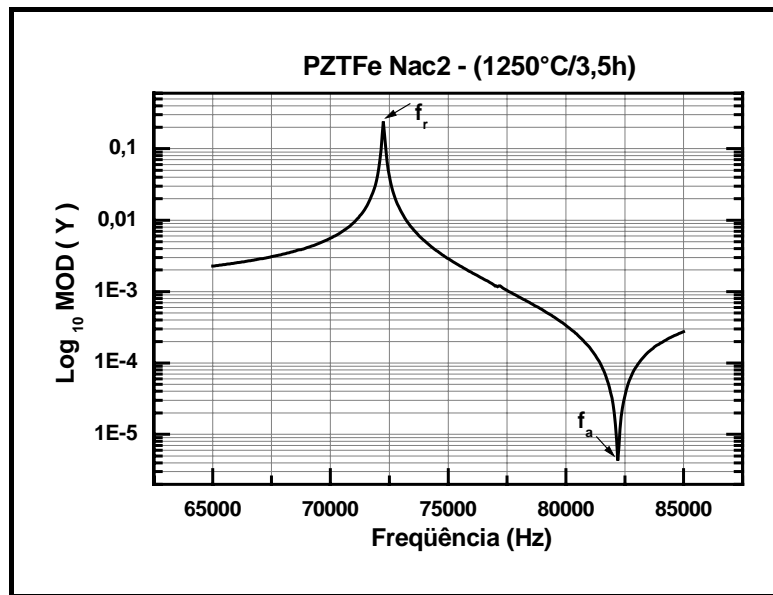
**Tabela 4.17 - Valores tabelados das medidas elétricas e piezelétricas das composições PZT Tipo III e PZT sem dopagem.**

Tabela de Medidas da Norma Militar - STD - DoD 1376- U.SA -PZT tipo III [2]							
Diâm.	Kp	Keff	Qm	Dens	Np	K <sub>33</sub> T	Tan δ
Valores Mínimos e Máximos até 10 dias							
(mm)				(g/cm3)	(Hz .m)		
31,08 ± 0,15	0,47 - 0,55	0,27 - 0,33	800	7,5	2035 - 2480	950 -1150	0,004
APÓS 10- 20 DIAS - taxa de envelhecimento(%) por década							
	-2,0	-2,0			+1,0	Max -5,0/ Min.-2,0	
Valores Tabelados EDO CORP - PZT EC-69 sinterizado [ 53]							
	Kp	Keff	Qm	Dens	Np	K <sub>33</sub> T	Tan δ
				(g/cm3)	(Hz .m)		
	0,52 - 0,56		950	7,5	2181	1050	0,003
Valores Tabelados Jaffe -PZT sem dopagem [9]							
	Kp	Keff	Qm	Dens	Np	K <sub>33</sub> T	Tan δ
	0,52		300- 500			730	0,004

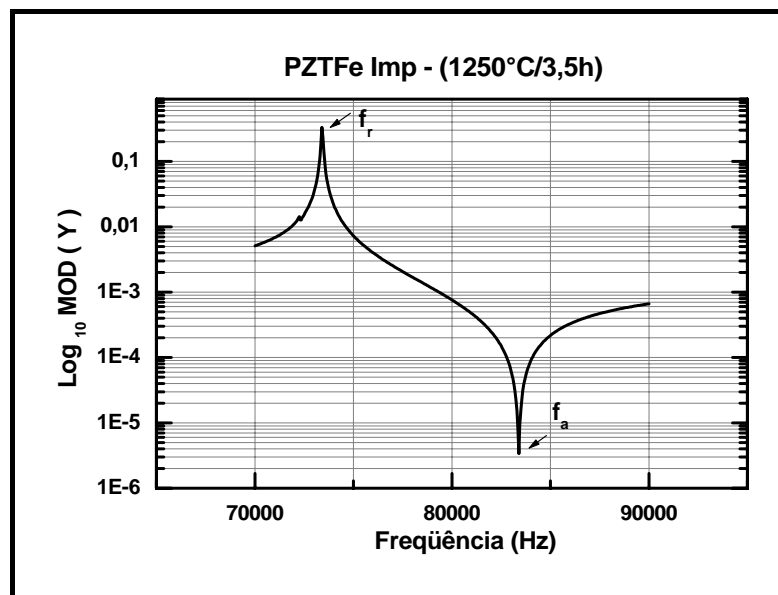
Os valores de frequência de ressonância e anti-ressonância, estão registrados na tabela em KHz, mas foram calculados em Hz.

Os valores da Tabela 4.17, são os valores especificados pelas Normas Militares [2]. Os demais valores foram compilados de valores tabelados do JAFFE [9] e do Catálogo da EDO-CORP [53].

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram as curvas de Admitância em função da frequência para as composições, Nac2 e Imp sinterizadas à 1250°C por 3,5 h.



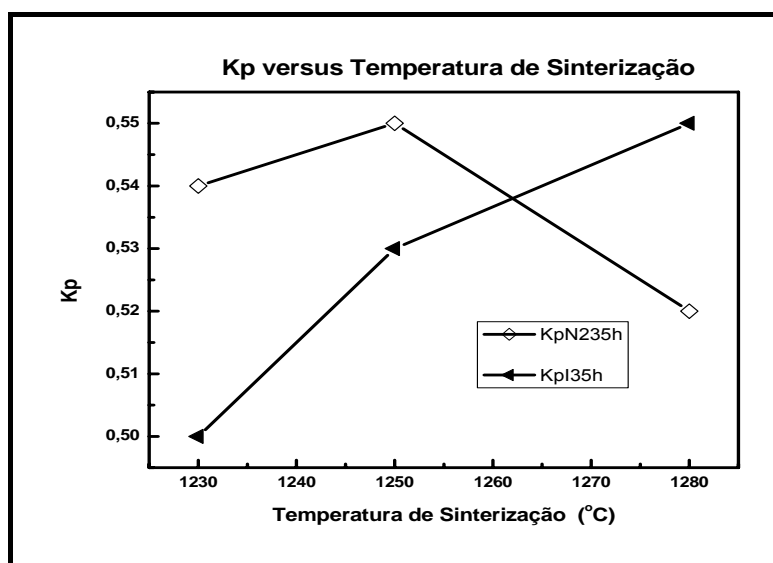
**Figura 4.30-** Curva de Admitância em função da Frequência para PZT/Fe -Sr 1250°C/3,5h.



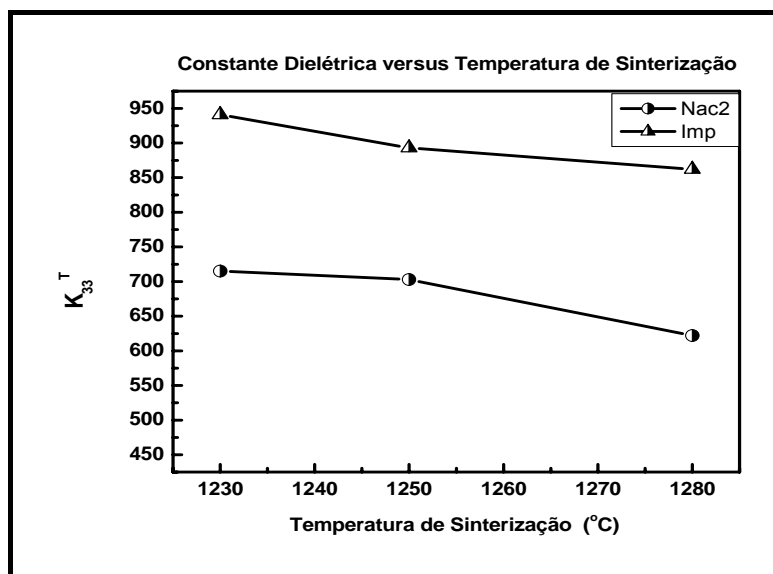
**Figura 4.31-** Curva de Admitância em função da Frequência para PZT/Fe -Sr 1250°C/3,5h.

### Propriedades Piezelétricas x Temperatura de Sinterização – Gráficos das Principais Medidas:

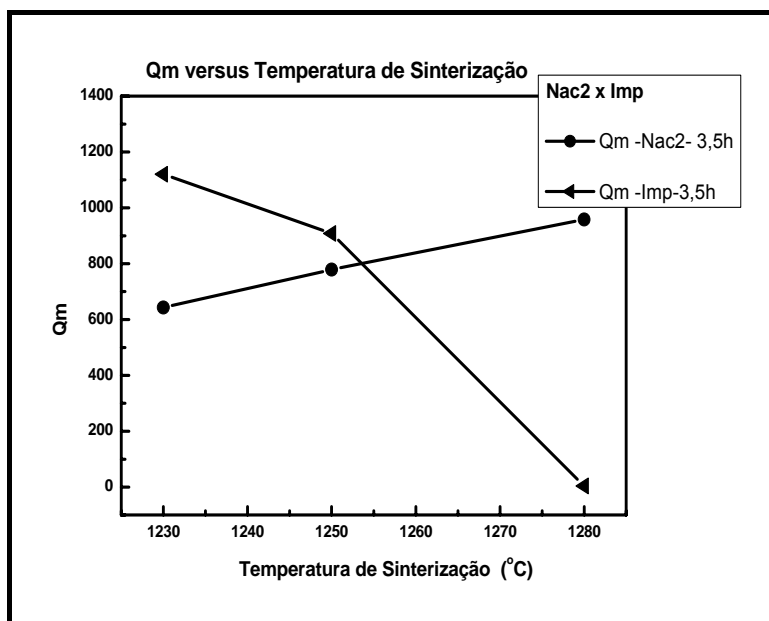
As Figuras 4.32, 4.33, 4.34, 4.35 e 4.36 apresentam as curvas das principais medidas elétricas, em função da temperatura de sinterização para as duas composições Nac2 e Imp, ambas sinterizadas no tempo de 3,5h. Para melhor adequar os valores aos gráficos para a análise de dados, foi utilizando, as três temperaturas estudadas, 1230, 1250 e 1280 °C, para ambas composições, Nac2 e Imp.



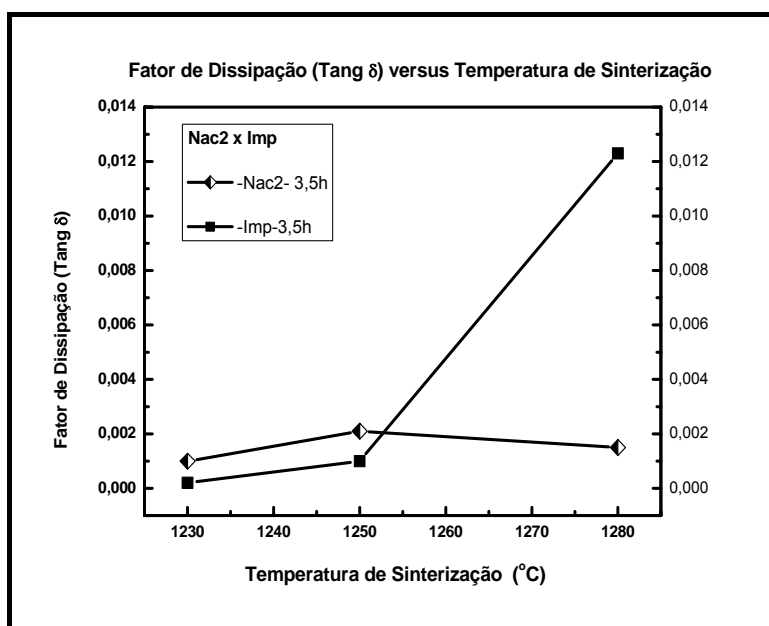
**Figura 4.32-** Fator de Acoplamento Planar versus Temperatura de Sinterização ( °C), tempo fixo de 3,5h.



**Figura 4.33-** Constante Dielétrica versus Temperatura de Sinterização ( °C), tempo fixo de 3,5h.



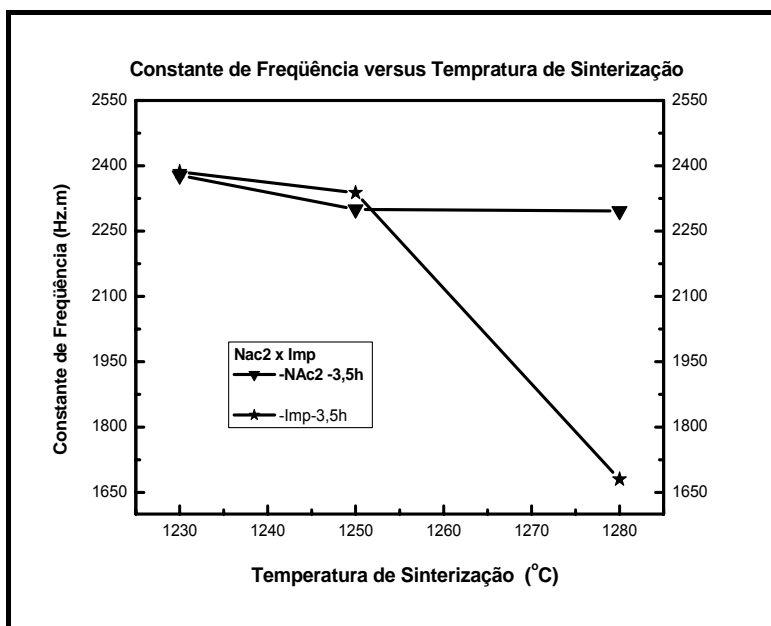
**Figura 4.34-** Fator de Qualidade Mecânica versus Temperatura de Sinterização ( °C), tempo fixo de 3,5h.



**Figura 4.35-** Fator de Dissipação (perda dielétrica) versus Temperatura de Sinterização ( °C), tempo fixo de 3,5h.

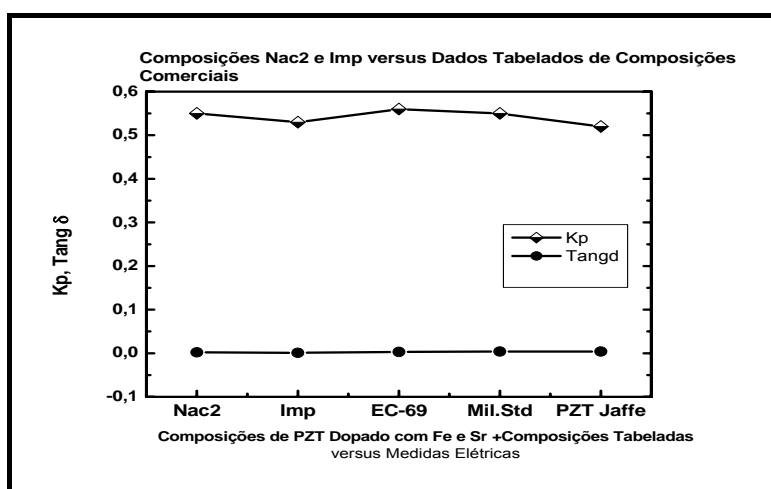
Na Figura 4.34, tem-se as curvas para o Fator de Qualidade Mecânica. Observa-se que a composição Nac2, apresenta aumento progressivo do Qm, em função da temperatura de sinterização, porém o PZT Imp, apresentou queda brusca,

onde em 1230 °C, o Qm era =1123, em 1250 °C, apresentou Qm de 908, em 1280 °C, a amostra estava trincada e conduziu apresentando inclusive uma perda dielétrica =  $1,23 \times 10^{-2}$ .



**Figura 4.36-** Constante de Freqüência versus Temperatura de Sinterização ( °C), tempo fixo de 3,5h

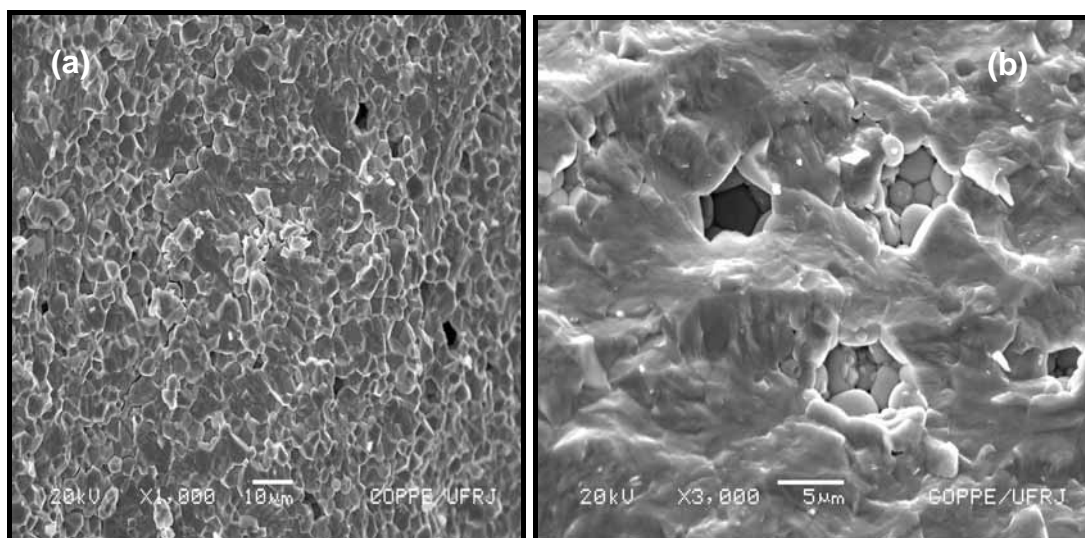
A Figura 4.37, faz traça uma comparação entre os valores encontrados para as composições Nac2 e Imp (Tabela 4.16) e os dados tabelados para o PZT comercial descritos na Tabela 4.17.



**Figura 4.37-** Composições Nac2 , Imp e Dados Tabelados versus Kp e Perda Dielétrica (Tang δ).

### Medidas Elétricas:

Observa-se na Figura 4.32, que a composição Nac2, apresenta de fator de acoplamento menor à medida que se eleva a temperatura. Já na Figura 4.33, a composição Imp, apresentou queda brusca da constante dielétrica, em função do aumento da temperatura. Isso se deve ao fato, de que as composições Nac2 e Imp à 1280 °C/3,5h, apresentam microestruturas mais porosa. A composição Imp (Fig.4.38-b), apresenta o característico “aprisionamento” dos grãos, após ter iniciado o processo de porosidade fechada. Devido ao transporte de massa nessa temperatura ser maior, acredita-se que a difusão do PbO em fase líquida foi mais intensa. Como pode ser observado na micrografia da Figura 4.38(a) e (b), da composição Nac2-1280 °C, 3,5h e Imp 1280 3,5h. A Figura mostra ainda, a propagação de trincas do interior da microestrutura do PZT Nac2 (Fig 4.38-a).



**Figura 4.38-** Micrografias das composições sinterizadas à 1280 °C/3,5h: (a) Nac2 e (b) Imp -

A Figura 4.37, faz uma comparação dos demais dados tabelados. Observa-se que o fator de dissipação, se mantém estável para todas as espécies analisadas. É importante ressaltar, que uma comparação efetiva, só possui validade quando os parâmetros de obtenção, medidas físicas e elétricas são iguais. Contudo, as especificações das Normas Militares indicam que o PZT Nac2, está abaixo dos valores tabelados, apenas nas medidas de constante dielétrica. A microestrutura de defeitos, propiciou a queda nas medidas de  $K_p$  e  $K_{33}$  para o Nac2. Embora o PZT Imp, tenha apresentado um decréscimo de  $K_{33}$ , em função da temperatura, seus valores são mais altos dos que os valores apresentados pelo Nac2.



#### 4.7- Discussão Geral

Os valores da taxa de envelhecimento, estão dentro das especificações das Normas Militares, tanto para o  $K_p$ , quanto para o  $K_{eff}$  e a constante dielétrica ( $K_{33}^T$ ), o  $Q_m$ , não apresenta comportamento de envelhecimento para 10-20 dias após polarizado, deve ser medido com 110 dias após polarizado (Tabela 4.16) . As medidas de  $Q_m$  e  $N_p$ , apresentaram um aumento após serem medidas com 20 dias aproximadamente. Segundo alguns autores [9,29, 56,73 ], esse comportamento , está dentro do previsto, uma vez que ocorre um relaxamento a nível microscópico, apresentando uma taxa de relaxação  $\tau$ , esse fenômeno está associado a polarizabilidade da cerâmica piezelétrica, cujas contribuições a nível microscópico, regem as propriedades finais.

Embora a polarizabilidade ( $\alpha$ ) seja a soma de vários mecanismos de polarização, os materiais dielétricos ferroelétricos, recebem maior influência das contribuições de polarizabilidade iônica e eletrônica. ( $\alpha_e + \alpha_i$ ), justamente por possuírem dipolos elétricos, geradores de carga. A polarizabilidade iônica por exemplo, é muito intensa para materiais ferroelétricos, devido a esses não serem centrossimétricos, possuírem uma orientação linear (sempre na direção do campo - E, aplicado), e após polarização os dipolos se fixarem nos microdomínios, não mais deslocando-se [29].

Os mecanismos de polarização apresentam uma certa inércia, conhecida também como tempo de relaxação ( $\tau$ ), para responder às mudanças do campo elétrico. Assim sendo, existe uma dependência da polarizabilidade com a frequência do campo aplicado. A reorientação dos dipolos em resposta a um campo aplicado é caracterizado por  $\tau$ , que é variável para cada tipo de polarizabilidade. No caso da polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_e$ ), a resposta é rápida e o tempo de relaxação ( $\tau$ ) pequeno. Já a polarizabilidade iônica ( $\alpha_i$ ), a resposta é mais lenta e portanto o tempo de relação é maior [29]. Sendo assim, as amostras após um tempo de relaxação, apresentaram valores realmente consideráveis para o  $Q_m$ . A  $N_p$ , não sofre envelhecimento decrescente, e sim vai aumentando seus valores, a taxa de envelhecimento é crescente, no valor da medida, que após certo tempo, por década, é provável que estacione ou comece a sofrer decréscimo [9].

Quanto às medidas de fator de perda dielétrica, o comportamento, não foi o esperado, visto que apresentou valores adequados às especificações militares[2], mas sofreram envelhecimento após 10-20 dias de polarização, apresentando valores, ainda tabelados, para o  $N_{ac2}$ , mas acima do permitido para o  $Imp$ . Esta medida , que está

diretamente ligada à microestrutura de domínios, bem como  $K_{33}$ , e quase todas as demais, pode ter sofrido influência dessa taxa de relaxação.

### **Influência do Tamanho do Grão**

Não só o crescimento exagerado do grão pode ser a causa de valores de medidas baixos. Quando o tamanho de grão é pequeno o bastante, o comportamento ferroelétrico pode ser completamente reprimido [17].

Com os grãos restringidos por seus vizinhos, a deformação espontânea é impedida, impossibilitando o comportamento piezoeletrico.

Em  $\text{BaTiO}_3$  policristalino foi sugerido que este efeito ocorre quando o tamanho de grão cai abaixo de  $1\mu\text{m}$  [17].

Com respeito ao PZT, devido à maior deformação da célula unitária [1], espera-se que o tamanho de grão crítico seja menor que para o  $\text{BaTiO}_3$ . Porém, quando o tamanho de grão aumenta e o comportamento ferroelétrico é iniciado, um regime pode ser esperado onde o ambiente do grão ainda impede a formação e movimento dos domínios. HAERTLING [105] observou um aumento muito rápido na polarização remanescente e um decréscimo correspondente no campo coercitivo com o tamanho de grão sobre a faixa de tamanho de 1 a  $5\mu\text{m}$  ( $E_c$  decresce 85%). Este comportamento tem uma relação direta sobre eficiência de polarização e além disto apóia a suposição de um modelo de estresse interno.

Um outro problema comum em cerâmicos piezoeletricos contendo  $\text{PbO}$ , é o crescimento indesejável de grão. Este pode em alguns casos, afetar toda os grãos na microestrutura ou ainda, limitar a formação de uma microestrutura policristalina. Esse crescimento anormal pode ter um “efeito encadeado”, ou seja, interfere diretamente na estrutura de domínios contidos no interior do grão, que por sua vez interfere nas propriedades mecânicas e elétricas.

### **Influencia da Microestrutura de domínios e adição de certos dopantes:**

Dentre todos os tipos de microestrutura estudados, um tipo se destaca totalmente dos demais. Trata-se da microestrutura de domínios ferroelétricos.

BEDOYA e colaboradores [41], descrevem em seu artigo que a piezeletricidade em cerâmicas ferroelétricas é condicionada pela existência de uma polarização macroscópica, induzida por um forte e estático campo elétrico externo. O efeito de polarizar é para alinhar os dipolos elementares em direção ao campo aplicado. Cerâmicas de PZT, com composições próximas ao limite de fase

morfotrópico (LFM), são formadas por domínios ferroelétricos, separados ou por paredes de domínios  $90^\circ$  e  $180^\circ$  na fase tetragonal, ou por paredes de  $71^\circ$  e  $109^\circ$  na fase romboédrica. O comportamento dinâmico das paredes dos tipos  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , na fase tetragonal, de cerâmicas de PZT, já é amplamente estudado. No entanto, paredes dos tipos  $71^\circ$  e  $109^\circ$  na fase romboédrica, têm sido muito menos estudado.

O movimento das paredes de domínio  $180^\circ$  não contribui, como nenhum resultado de deslocamento livre. Para as paredes  $71^\circ$ ,  $90^\circ$ , e  $109^\circ$ , o crescimento de orientação preferencial com respeito ao campo aplicado ou tensão resultará em uma mudança nas dimensões. Materiais cuja transição de fase, passa de paraelétrica para ferroelétrica envolvem só uma perda centrossimétrica e em mudança na classe de cristal, como  $\text{LiNbO}_3$ , possuem somente paredes  $180^\circ$ ; então, e a constante piezométrica,  $d_{33}$ , não é afetada ao mudar a força de campo aplicado ou tensão [42].

OTA [43] e colaboradores descrevem um estudo detalhado do mecanismo de ação das paredes de domínios  $90^\circ$  e  $180^\circ$ . Eles citam que a estrutura dos domínios em cerâmicas policristalinas é afetada pelo tamanho dos grãos individuais, pela presença de impurezas e poros, ao qual impedem o movimento das paredes de domínios pelas tensões impostas nas redondezas do grão, pela natureza dos contornos de grão e pela presença de partículas de fases secundárias. Como resultado, a microestrutura das cerâmicas possui um forte efeito nas propriedades dielétricas de ferroelétricos.

A dinâmica do movimento das paredes de domínios tem sido extensivamente estudada no caso dos monocristais ligados a eletrodos perpendiculares ao eixo de polarização. Neste caso, somente os domínios  $180^\circ$  reversos são envolvidos. Por outro lado, as policristalinas, em grãos individuais, contêm **múltiplos domínios**, de diferentes orientações ferroelétricas,

Geralmente, ambas paredes  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , estarão presentes e serão orientadas de acordo com a estrutura da rede do cristal. O momento dipolo da rede da espécie é zero, por causa da ordem de compensação de vários domínios.

Em um campo aplicado, os domínios serão orientados, mas defeitos e tensões internas, inibem o movimento e as paredes de domínio podem apenas ser parcialmente orientada. Como resultado, a curva de histerese (ou ciclo de histerese), pode ser modificada a forma mais estreita.

Quanto ao efeito do tamanho do grão, observa-se que, grãos efetivamente menores apresentam melhores valores de  $\epsilon$  (ou  $K_{ij}$ ), isso ocorre à temperatura ambiente, devido a tetragonalidade ser menor. Ao aquecer, as estruturas de maiores grãos apresentam, na temperatura de transição, o Ponto Curie, valores de constantes altíssimos. Já àquelas que possuem tamanhos menores de grãos, ao elevar a temperatura, acima do  $T_c$ , todos decrescem.

MARTINERA [44] cita em seu artigo, que existem dois modos pelos quais o tamanho do grão afeta as propriedades ferroelétricas. Um deles é pela restrição do movimento das paredes de domínios, cujo são conhecidos por influenciar nas constantes das propriedades dielétricas, elásticas e piezelétricas. O segundo modo seria pelo comportamento que cada grão assume ao ser influenciado, como um único domínio de um monocristal, as constantes dielétricas são maiores para o PZT de maior tamanho de grão. Provavelmente, ao agir como monocristais, a orientação dos dipolos no monodomínio, facilitou a polarização, o que resultou em maiores valores de  $\epsilon$ .

Quanto ao movimento das paredes de domínios, o autor [44] indaga sob que condições pode um domínio existir dentro do grão, e conclui que isso só pode ocorrer quando a espessura das paredes forem menores (bem menores) que o tamanho do grão. Nesse caso, as paredes serão capazes de se moverem mais ou menos livres, sob a indução de um campo elétrico, afetando desse modo os valores de algumas propriedades. É esperado que as paredes possam ficar bem livres em grãos muito grandes, e que possa ser ter seus movimentos inibidos, à medida que o tamanho do grão decresce, uma vez que o contorno de grão irá contribuir fixando pontos adicionais. Se o tamanho de grão se tornar da mesma ordem de espessura das paredes, ou os grãos irão se tornar também um monodomínio, ou irá conter muito pouca mobilidade nas paredes.

Ambas composições escolhidas apresentam  $t_G$  relativamente mais baixo que as demais condições, 3 m $\mu$  para o Nac 1 e 2 m $\mu$  para O PZT Imp.

GERSON [45], mediu os domínios de um PZT e sugeriu que as paredes com orientação 90° podem ser muito finas. Além disso, ele também sugere que grandes valores de  $\epsilon'$  (permissividade) e  $K_j$  (constante dielétrica) no PZT dopado com 1% de Nb, são devidos a um aumento na mobilidade incomum das paredes, por causa da formação de vacâncias de  $Pb^{+2}$ , cuja relaxa um pouca as tensões inter-domínios nas paredes 90°.

Ao polarizar, as paredes 180°, os domínios são 100% realinhados (em direção ao eixo de polarização), mas nas paredes 90°, somente 20% são realinhados ("switching"). Portanto, após polarizar, tem-se uma estrutura de domínio puramente alinhado a 90°, estas paredes são agora mais móveis, uma vez que não há mais paredes 180° para impedir seus movimentos.

Valores da tangente  $\delta$  (fator de dissipação), aumentam levemente com o decréscimo do tamanho do grão. Um grande número de pontos fixados ("pinning") nas paredes assimétricas em cerâmicas de tamanho de grão pequeno, pode explicar esse comportamento.

Todas essas considerações são válidas a temperaturas bem abaixo da temperatura de transição ( $T_c$ ), próximo ao qual, a contribuição intrínseca para as propriedades se torna grande e sua influência encobre os efeitos do movimento das paredes [44-5].

## 5. CONCLUSÕES

1- Pós com tamanho médio de partículas abaixo de 1  $\mu\text{m}$ , com um baixo grau de aglomeração e áreas de superfície reativas foram obtidos.

2- O objetivo desse trabalho de Tese foi estudar as características de pós PZT, empregando-se óxidos precursores, disponíveis no mercado nacional, para a obtenção de pós de Titanato Zirconato de Chumbo dopados com Fe e Sr.

3- Para estudar o comportamento e o efeito de dopantes endurecedores na microestrutura e nas propriedades dielétricas do PZT, duas composições contendo  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Sr}^{+2}$ , foram formuladas. O objetivo era comparar os efeitos de tais composições com um PZT tipo III, classificado como “muito duro”.

4- Através de estudo de calcinação, duas composições foram obtidas pelo método convencional de mistura de óxidos. As condições de calcinação foram de 850 °C por 3,5h. Não sendo observado perda de cristalinidade nesta temperatura, para ambas composições. Após o processamento para se obter os pós, uma terceira composição passou a ser processada juntamente com os pós Nac1 e Nac2, para efeito de comparação, foi usado o pó importado, EC-69, já calcinado da EDO-USA, denominado PZT Imp.

5- Os corpos de prova foram submetidos à pressão uniaxial e isostática e o objetivo era a obtenção de corpos cerâmicos a verde com densificação acima de 50 % da densidade teórica, que é de 8  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Observou-se uma retração de diâmetro a verde de 15 % e uma densificação a verde, acima de 50 %. A eficiência do processo de prensagem foi alcançada.

6 -Embora as perdas de massa tenham sido acentuadas, as retrações estão absolutamente dentro das especificações da N.Mil (até 13%), o que ocorreu, foi que as amostras precisaram ser lixadas para remover pó atmosfera aderido as mesmas. Mascando o real valor de massa perdido, o que provavelmente, pelos resultados das outras medidas, tenham sido baixos.

7- Ao analisar os dados obtidos dos valores de retração (Tabela 4.8), observou-se que a retração é dependente da densidade a verde e do modo de compactação [106], ou seja, a taxa de retração linear é inversamente proporcional ao valor da densidade a verde obtida para os compactos. Em contrapartida, o comportamento de compactos com baixas densidades a verde, tendem a apresentar altas taxas de retração linear para o sinterizado. Portanto, compactos a verde com altas densidades, apresentam menores taxas de retração, especialmente aqueles obtidos à altas temperaturas. As taxas de retração de diâmetro para as composições estudadas foram em torno de 11 % e as densidades a verde, foram em torno de 65 % da teórica. O que leva a concluir que, as perdas de massa foram irreais.

8- As densidades geométricas apresentaram resultados mais satisfatórios e condizentes com o real estado da microestrutura das amostras, isso ocorreu porque o método usado para a densidade de Arquimedes, não considerou a estrutura com tendência a porosidade (porosidade aparente). O método de Arquimedes que utiliza as amostras úmidas, deveria ser usado para comparação. A densidade geométrica foi, portanto, considerada o resultado oficial das análises de densidades.

9- As composições nacionais apresentaram composições de fases já definidas em 1230 °C, porém o mesmo não ocorreu com as do PZT Imp, que só a partir de 1250, apresentaram fases mais cristalina.

10 – As micrografias das amostras à 1280 °C, apresentaram típica formação de fase líquida atribuída ao PbO, as amostras apresentaram fraturas variando as zonas entre intergranular e transgranular. As composições obtidas com PZT “duro” apresentam comportamento mais transgranular, acredita-se que 75% da estrutura seja transgranular. Essa característica, não reduz a eficiência de tais cerâmicas, pelo contrário, a transgranularidade é uma contribuição física que realça as propriedades dos PZTs do tipo duro.

11- O crescimento de grão para a composição Nac1, apresentou comportamento linear em função do aumento da temperatura e tempo de sinterização. A composição sinterizada, nas três temperaturas, no tempo de 3,5h, apresentou tamanhos de grão maiores, quando comparada à sinterização por 3h.

12- A composição Nac2, apresentou tamanhos de grão menores em relação à composição Nac1, e comportamento estável no tempo de 3h, havendo crescimento no intervalo entre 1230 e 1250 °C. Na temperatura de 1250 °C houve uma diminuição do tamanho de grão, até atingir 1280 °C. O tamanho de grão para o tempo de 3,5h, apresentou um decréscimo entre 1230 e 1250 °C, e voltou a crescer entre 1250 e 1280 °C.

13- Os valores de tamanho de grão para a composição Imp, não foram considerados, devido à impossibilidade de se aplicar o método de interceptação linear, visto que as micrografias apresentaram superfície de fratura totalmente transgranular.

14- Os resultados obtidos de tamanho de grão e os valores de energia de ativação, 377,15 Kcal/mol para o Nac1 e 107,69 Kcal/mol para o Nac2, revelam que o crescimento de grão para as duas composições, possui cinética de crescimento diferente. Isso está associado à quantidade de dopante adicionado a cada composição, 0,21 e 0,41 mol % de  $Fe^{+3}$ , para o Nac1 e Nac2, respectivamente. A taxa de crescimento de grão é reduzida quando dopantes como o  $Fe^{+3}$  estão presentes na rede cristalina. Acredita-se que a concentração de íons dopantes esteja localizada na região de contorno de grão, onde ocorre o crescimento reduzindo drasticamente a mobilidade dos grãos, provocando a inibição destes, reduzindo a difusão nos fenômenos de transporte de massa que ocorrem no processo de sinterização.

15 - Portanto, o íon que governa a cinética de reação para o crescimento de grão nas composições estudadas, é o  $Fe^{+3}$ , comprovado pelas Equações de crescimento de grão (4.7 e 4.8).

16 - A adição de  $Fe^{+3}$ , possivelmente anulou o efeito do isovalente, pois devido ao processo de formação de oxigênio vacante, a orientação dos domínios são restringidas nas paredes de domínios por causa do fluxo de  $O_2$  presente. Porém, as medidas elétricas, comprovam que o efeito combinado dos dois dopantes.

17 -Foi constatada diminuição da constante dielétrica para a composição nacional. Tal fato deve estar relacionado, a possível porosidade interna não visível por MEV, sobretudo para as temperaturas de 1230 e 1250 °C.



18- Entre as duas composições Nac1 e Nac2 , os resultados nas medidas físicas não apresentaram diferenças significativas, porém nas medidas elétricas, o PZT dopado com 0,41 mol % de Fe, apresentou resultados melhores, exceto para  $K_{33}^T$ , onde Nac1 apresentou valores maiores (pequena diferença).

19 -Três fatores podem ter influenciando os resultados da constante dielétrica baixa: a perda de PbO, que não pode ser realmente quantificada; a porosidade da composição Nac2 estar maior e o tamanho de grão menor da composição Nac2 , ser menor, o que dificulta a mobilidade dos dipolos nos domínios ferroelétricos, pois ocorre uma restrição entre os contornos de grão, o que aumenta a rigidez dielétrica.

20- Embora todas as condições obtidas tenham sido estudadas, devido ao volume de parâmetros gerados, apenas uma composição foi selecionada para efeito comparativo ao o PZT importado (composição Imp). Onde os resultados foram muito satisfatórios.

21 – O estudo das composições com diferentes concentrações de dopante ferro, levou a seguinte conclusão: a maior concentração de dopante ferro, causou um efeito melhor nas propriedades físicas e dielétricas das composições, em termos de densificação, microestrutura, formação de fases 100% perovskita, ausência de segregação de fases secundária de  $ZrO_2$ . Embora tenha sido nítida a formação de fase líquida de PbO nos contornos de grão, isso não acarretou em baixos valores de densidade e medidas elétricas. Pelo contrário, parece ter contribuído para a melhoria dessas propriedades.

22 -Quanto às medidas piezelétricas, as medidas de  $Q_m$  e  $N_p$ , tiveram aumento, sobretudo no  $Q_m$ , que aumentou em proporções muito altas, como foi o exemplo de Nac2 – 1280/3h, onde o  $Q_m$  , um dia após polarizar, foi medido e registrou valor de 696. Após 10 dias, o valor medido foi de 1123. Pode ser que esse resultado guarde uma estreita relação com a taxa de relaxação-  $\tau$ , que ocorre a nível microscópico, quando os dipolos levam um certo tempo para se acomodarem dentro dos domínios, após polarização, donde se explica, tais medidas estarem maiores após 10 dias

23 -Os valores abaixo do esperado para a permissividade relativa, deve-se a real condição dos corpos de prova, que estavam porosos e apresentavam defeitos, visto a

quantidade de amostras que romperam no processo de polarização de 30 min com  $E = 4\text{KV/mm}$ , à  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso, composições dopadas com Fe, apresentam uma certa tendência à baixas permissividades relativas. Para minimizar tais efeitos o Sr é adicionado. Porém a quantidade adicionada pode estar aquém do necessário para promover as melhorias de constante dielétrica. As composições foram dopadas com 1,5 mol % de Sr. Acredita-se que o íon isovalente, seja mais efetivo, a partir de concentrações de 3% em mol.

24- Optou-se pela temperatura de  $1250\text{ }^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ , devido ser a que apresentou melhores resultados em média. Mas os resultados de  $Q_m$ , foram melhores à  $1280^\circ\text{C}$  na composição Importada.

25- Ao comparar os resultados com as amostras feitas com pó PZT Hard EC-69, as medidas estão um pouco acima daquelas obtidos com pó nacional, isso pode estar relacionado à perda de PbO e ao empacotamento das partículas nos retículos cristalinos do pó importado em relação ao nacional. As impurezas migram pelos contornos de grão, mas acredita-se que no caso do PZT, elas difundam na rede. Sobretudo o dopante  $\text{Fe}^{+3}$ . Outra hipótese, são as concentrações de dopante da composição importada estarem mais ajustadas à solução sólida morfotrópica. Contudo, as medidas realizadas para os PZTs nacionais, superaram as expectativas, pois apresentaram resultados dentro das especificações das Normas Militares, exceto para  $K_{33}$ , como já foi relatado.

26- Com o propósito de se estudar aspectos microestruturais, variando os parâmetros de processamento, incluindo estudo de sinterização e adição de modificadores, para a melhoria das propriedades elétricas e piezelétricas, este trabalho de Tese, cumpriu seus objetivos .

27- As composições nacionais apresentam características adequadas para a confecção de corpos cerâmicos piezelétricos para uso como elemento ativo de projetores eletroacústicos, atendendo portanto as especificações requeridas das Normas Militares padronizadas para transdutores eletroacústicos.

## **6. TRABALHOS FUTUROS**

1 - Cálculo dos parâmetros de rede.

- 2 - Formulações com outras concentrações de ferro e estrôncio
- 3 - Dopagem de composições contendo aceitador e doador, tais como ferro e nióbio.
- 4 - Sinterização de composição PZT sem dopagem, utilizando os mesmos parâmetros de sinterização do PZT co-dopado com Fe e Sr.
- 5 - Sinterização de composições com temperaturas abaixo de 1200 °C, e acima do eutético- 1280 °C.
- 6 - Comparação do método Arquimedes do modo tradicional com o método adaptado.
- 7 - Avaliação do sistema fechado PZ+Z, minimizada.
- 8 - Estudar variações acima de 1% em excesso de PbO.
- 9 - Fazer curvas de Histerese , para saber valores do campo coercitivo.
- 10- Preparar amostras para MEV, por ataque químico da superfície para revelação dos domínios ferroelétricos.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] **CONTACTO SONAR** – “Tipos de Sonares” - Disponível em URL: <http://www.navegalia.com/hosting/00005/lcandelas/sonar.html>
- [2] – **MILITARY STANDARDS- DOD-STD –1376 SH- Piezoceramics applied in Sonar Transducers** - in: Department of Defense- Standards, number –1376 -(DoD-Std –1376 SH FSC 5845), US Gov. Print-off, 02-28-1984 Washington, DC.
- [3].-**HAERTLING, G.,H.**; “Ferroelectric Ceramics: History and Technology “ , - *J. Am. Ceram. Soc.* – 82 [4] pp. 797-818 , 1999 .
- [4] - **FUJISHIMA, S.** , “The History of Ceramic Filters” , *IEEE Transaction in Ultrasonics and frequency control*, v 47[1], pp. 1-7, 2000.
- [5] - **JAFFE, H.**, “Piezoelectric Ceramics”. - *J. Am. Ceram. Soc.* - 41[11] Part II pp. 494-98, 1958.
- [6] - **BERLINCOURT, D.**, “Piezoelectric Ceramics: Characteristics and applications” *J. Acoustical .Soc. Am.*, 70(60) pp. 1586-95, Dec.1981.
- [7] - **BUCHANAN, R., C.**, – *Ceramic Materials for Electronics, Processing, Properties and Applications*, chap 1, 1a Ed., N.Y., New York and Basel, 1986,.
- [8]- **SANTOS, M., A., P.**, *Síntese e Caracterização de Cerâmicas Piezelétricas Tipo PZT Utilizada em Transdutores Eletroacústicos a partir de Insumos Nacionais* – Tese de M.Sc., -COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1998.
- [9] - **JAFFE, B., COOK, W. R., JAFFE, H.**; - *Piezoelectric Ceramics*, 1a Ed, London & N.Y. Academic Press, 1971.
- [10] – **SHIRANE, G., AND SUZUKI , K.**, *J. Phys.Soc.Japan* V. 7 – pp. 333 . 1952.
- [11] – **SAWAGUCHI, E.**, *J.Phys.Soc.Japan* V. 8 – pp. 615-29. 1953.
- [12] – **JAFFE, H.**, “Properties of Ferro-Electric Ceramics in the Lead–Titanate Zirconate System” *Proceeding, IEEE*, V.[109], part B- suppl. [22], pp. 351-54. 1962.
- [13] - **JAFFE, H., BERLINCOURT, A.,D.**, “Piezoelectric Transducers Materials”, *Proceeding., IEEE*, V.53 [10] , pp. 1372-86 (1965).
- [14] - **MATSUO, Y. E SASAKI, H.**, “Formation of Lead Zirconate - Lead Titanate Solid Solutions”, *J. Amer. Cer. Soc.*, V. 48 [6] pp.289 - 91, 1965.
- [15] - **DON BERLINCOURT** –“Parameters of Piezoelectric Ceramics, *Electronic Transducer Materials* , in: Oskar Matiat, pps 100 –20. 1984.
- [16] - **ATKIN, R. B. & FULRATH, R. M.**,”Point Defects and Sintering of Lead Zirconate - Titanate”, *J. Brit. Cer. Soc.*, V.54 (5) pp. 265 -70, 1971.
- [17] - **OKAZAKI, K.**, “Developments in Fabrication of Piezoelectric Ceramics”, *Ferroelectrics*, V.41, pp. 71-96, 1982.

- [18] - **RANDALL, A., C.**, Kim, N., Kucera, J.,P., Cao , W. and Srout, T., R., “Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase- Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics” *J. Am. Ceram. Soc.*, V 81 [3], pp.677-88, 1998.
- [19] - **WAANDERS, J.,W.**, “Properties and Applications”, *Morgan Electro Ceramics- Philips Components*, Eindhoven, The Netherlands. First Edition, April 1991.
- [20] - **PIEFORT V.**, *Finite Element Modelling of Piezoelectric Active Structures*. D.Sc. dissertation, Université Libre de Bruxelles, ULB, Bruxelles,. Belgian, 2001.  
*Disponível em URL:* [www.ulb.ac.be/scmero/documents/these/Piefort01.pdf](http://www.ulb.ac.be/scmero/documents/these/Piefort01.pdf)
- [21] - **PHYSIKINSTRUMENTS**, – “Theory and Applications of Piezo Actuators and PZT NanoPositioning Systems”, 2001. *Disponível em URL:* <http://www.Physikinstrument.com/tutorial/index.html>
- [22] – **WEI X.**, “Piezoelectric Crystals and Applications” - Term Paper of Phys 512 – *Solid States Physics-* 2002. *Disponível em URL:* [http://138.47.34.166/chem586/CHEM586Projects\\_files/PHYS512\\_Wei\\_Xue.doc](http://138.47.34.166/chem586/CHEM586Projects_files/PHYS512_Wei_Xue.doc)
- [23] - **ACTIVE MATERIALS LABORATORY**, - “Piezoelectric Materials- An Overview”  
*Disponível em URL:* <http://aml.seas.ucla.edu>.
- [24] - **SAFARI, A., ET AL**, “Ferroelectric Ceramics: Processing, Properties & Applications”, pp 1- 49, 2001. *Disponível em URL:* <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/prjects/ferroelectric.html>
- [25] - **PEROVSKITE STRUCTURE-** “Change phases of BaTiO3” .  
*Disponível em URL:* [www.ill.fr/dif/3D-crystals/xtal-3d.html](http://www.ill.fr/dif/3D-crystals/xtal-3d.html).
- [26] – **VANV LACK, L .,H .,** - *Propriedades Elétricas e Magnéticas e suas Aplicações*. Propriedades dos Materiais Cerâmicos, cap 10, USP – SP, SP, Edgar Blücher LTDA, 1973.
- [27]- **KISTLER**, “The Piezoelectric Effect, Theory, Design and Usage” – *Disponível em URL:* [http://www.globalspec.com/kistler/ref/tech\\_theory\\_text.htm](http://www.globalspec.com/kistler/ref/tech_theory_text.htm)
- [28] - **KINGON I., .A ., AND DAVIS F. , R.**, “Engineering Properties of Multicomponents and Mutiphase Oxides” , in : *Engineered Materials Handbook*, Vol 4, issue 11 - Ceramics and Glasses, pps 758-74. 1991.
- [29] - **WOODWARD** , “Dielectric Materials”, *Chemistry Lecture #27* . Disponível em URL:[http://www.chemistry.ohiostate.edu/~woodward/ch754/lect2003/dielectrics\\_lect28.pdf](http://www.chemistry.ohiostate.edu/~woodward/ch754/lect2003/dielectrics_lect28.pdf) , June 4, 2002.
- [30] - **PEROVSKITE LATTICE STRUCTURE-** Figura disponível em URL: <http://studentts.washington.edu/~bchop/research/research.html>
- [31] - **MARROW, J.**, “Engineering Materials – Mechanical Properties of Ceramics” disponível em URL: <http://www.mist.ac.uk/material/teaching/aero/ML2041/lectures/ceramics.html>

- [32] - **BERGERON, C. G., RISBUD, S.H.**, “ The One-Component System “ In: The American Ceramic Society Book Edition, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*. Westerville, Vol. Único, pp28-32. Ohio, U.S.A. 2000.
- [33] - **PEROVSKITE STRUCTURES**, figura disponível em URL: <http://www.mse.vt.edu/faculty/hendricks/mse4206/projects97/group01/solidstate/perovskite.htm>
- [34] - **MORGAN ELECTROCERAMICS**, “Piezoelectric Ceramics - Properties and Applications” in: Tutorial, *Morgan Electroceramics – Philips components*, Eindhoven. Disponível em URL: <http://www.morganelectroceramics.com/>
- [35] – **ZAGHETE, M.A.**, *Síntese por Fusão Alcalina da Zircônia a partir da Zirconita: Caracterização e Preparação do Titanato Zirconato de Chumbo*, Tese de M.Sc. CCT/UFSCar – São Carlos – São Paulo.1985.
- [36] - **KINGON, A. I. ET AL**, “Effect of Reactant Dispersion on Formation of PZT Solid Solutions”, *Cer. Int.* - 8 [3] pp.108- 114, 1982.
- [37] - **CHANDRATREYA, S. S. ET AL**, “Reaction Mechanisms in the Formation of PZT Solid Solutions”, *J. Amer. Cer. Soc.* - 64 [7] pp. 422- 425.1981.
- [38] - **IBRAHIM, D.M. AND HENNICKE, H.W.** “Preparation of Lead Zirconate by Sol-Gel Method”, *Trans.J.Br.Ceram.Soc.*, 80, 1981.
- [39] – **DAWSON, W.J.** , “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders”, *J., Am. Cer. Soc. Bull.*, 67(10), 163-8, 1988.
- [40] - **MICROGRAFIA**, “Ferroelectrics”. Disponível em URL: <http://www.gargery.mit.edu/~edwin/ferros.html>
- [41] - **BEDOYA, C. ET AL**, “Sr-doped PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramic: structural study and field –induced reorientation of ferroelectric domains”, *Materials Science and Eng. B*, V -75 pp. 43-52, 2000.
- [42] - **MAT 203** , “Piezoelectric Ceramics and Their Applications”, in: *Introduction to Functional Materials*. Disponível em URL:<http://alpha.qmul.ac.uk/~ugez644/MAT203/Pyroelectrics.pdf>
- [43] - **OTA, T., TAKAHASHI, J. AND YAMAI**, “Effect on microstructure on the dielectric property of ceramics”, in: *Key Engineering Mat.*, Vols-66 & 67. Copyright Trans Tech Public., pp 181-246. Switzerland. 1997.
- [44] - **MARTINERA, H. T., AND BURFOOT, J., C.**, “Grain –size effects on properties of some ferroelectric ceramics”, *J. Phys. C: Sólid State Phys.*, V.7, pp 3182-92. 1974.
- [45] - **GERSON, R.**, “Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modification”, *J. Appl. Phys.* - 31 [1] pp. 188-194, 1960.

- [46] - **M&D DIELECTRICS**, “Ferroelectrics Phases Transition in BaTiO<sub>3</sub>” , *Materials and devices in Electrical Eng.*, IWE Institut für Werkstoff der Elektrotechnik. 2002.
- [47] - **HOFFMANN, M. J. ET AL**, “Correlation between Microstructure, Strain Behavior, and Acoustic Emission of Soft PZT Ceramics” *Acta mater.* V.49, pp. 1301–10 .2001.
- [48] - **KUHN, I., PEREIRA, M., F.**, “Estrutura da Matéria”, in: *FUNGRAD 99, Ensino via Multimídia - Uma abordagem em Engenharia e Ciência dos Materiais* – Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Disponível em URL:  
[www.emc.ufsc.br/labconf/fungrad/cristais.html](http://www.emc.ufsc.br/labconf/fungrad/cristais.html)
- [49] - **DEFEITOS PONTUAIS**, Adaptação de figura. Disponível em URL: <http://web.mit.edu/3.091/www./Fall02/ft02.htm>
- [50]- **MAT 271** , “Crystal Structures”. Disponível em URL:  
<http://mse.iastate.edu/mate271/lectures/4%20-%20Ceramics.ppt>
- [51]- **CALLISTER, W.,D.,JR.**, *Diffusion-Chapter 5*, 4 th Ed. Utah, U.S.A., J.Wiley &Sons. 1996.
- [52]– **GALASSI, C. ET AL**, “Processing and Characterization of High Qm Ferroelectric Ceramics”, *J. European. Ceram. Soc.*, V.19, pp.1237- 41,1999.
- [53] -**EDO CORPORATIONS** – “*ElectroCeramics Products*” Disponível em URL:  
<http://www.edoceramic.com> e <http://www.edocorp.com>
- [54]- **CHAPTER 19** , “*Electrical properties*”, *Introduction to Materials Science for Engineers.- p1 & p2-* University of Tennessee, Dept. of Materials Science and Engineering. Disponível em URLs:  
 1- [http://www.people.virginia.edu/~lz2n/mse209/chapter 19-p1.pdf/19.htm](http://www.people.virginia.edu/~lz2n/mse209/chapter%2019-p1.pdf/19.htm).  
 2- <http://web.utk.edu/~prack/mse201/chapter%2019-basics.pdf>.
- [55]- **GARCIA, D.**, *Cerâmicas de Titanato de Chumbo (PbTiO<sub>3</sub>) Dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização*, Tese de M.Sc- DFisQui/UFSCar-São Carlos-SP, 1989.
- [56]- **MSE 102 F01**, “Point Group Symmetry and Physical Properties”, 3-D Symmetry & Crystallography , pp. 61-9. Disponível em URL:  
[www.mse.berkeley.edu/classes/matsci102/01Cryst26-28.pdf](http://www.mse.berkeley.edu/classes/matsci102/01Cryst26-28.pdf)
- [57]- **ELECTROCERAMICS**, *Electroceramics Research* - Institute for Materials Research, University of Leeds. UK ,2001. Disponível em URL:  
<http://www.materials.leeds.ac.uk/faciliti.htm> ~electroceramics.
- [58]–**PIEZOKINETICS**, in:“*PZT Products*”, Disponível em URL:  
<http://www.piezokinetics.com>
- [59]– **AMERICAN PIEZOCERAMICS** , Disponível em URL:  
<http://www.americanpiezoceramic.com>
- [60]- **IRE**, “*Standarts on Piezoelectrics Crystal: Measurements of Piezoelectric*

- Ceramics*”- Proc. IRE, 61, 1451, 1161-69, 1961
- [61]- **BARROS, I. N.** - *Introdução à Teoria de Transdutores Hidroacústicos – Parte I in: Relatório Técnico – 0913-0002-IT/91- E pps 34-7.* -Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM, Rio de Janeiro, 1991.
- [62] **NADER, G.**, *Desenvolvimento de Técnicas e Caracterização de Transdutores Piezelétricos.* Tese de D.Sc., Escola Politécnica –USP-SP- São Paulo, 2002.
- [63]-**TRANSDUCERS ELEMENTS** – in: *Introduction to Piezo Transducers*  
Disponível em URL:<http://www.piezo.com/bendedu.html>
- [64] - **PROJECT AIM** – Dissertação de Tese - Autor desconhecido, pág. 5. Disponível em U.R.L.: <http://students.bath.ac.uk/mspsrp/transfer.pdf>
- [65]- **SMART MATERIALS, Piezoelectric Effects-** “Approach for Classification f Active Material”;In:[http://www.intellimat.com/materials/electricpiezoelectric\\_effect.html](http://www.intellimat.com/materials/electricpiezoelectric_effect.html).  
Obs: O Site foi desativado.
- [66] -**CILYNDRICAL ARRAY** – Disponível em URL:[web.ukonline.co.uk/.../electronics/uksubsonar2.html](http://web.ukonline.co.uk/.../electronics/uksubsonar2.html).
- [67]– **CTG** , “*Broad Band Projectors*”, Chelsea Technologies Group Company.  
Disponível em URL: <http://www.navaltechnology.com/contractors/sonar/chelsea.co.uk>
- [68]- **SONAR SYSTEMS** – “Naval electronics equipment and systems for defence requirements” . Disponível em URL:  
<http://www.navaltechnology.com/contractors/sonar/stn/index>
- [69]- **MÜLLER, R. O.** - “Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence”, Plenum Press, New York, 1972, 87-103.
- [70] -**VOGEL, A.; ET AL.** - *Análise Química Quantitativa*, Guanabara Koogan S. A., capítulo 20, 1989, 612-628.
- [71]– **MALGHAN, S.G.**, et al, “Physical and Chemical Characterization of Ceramic Powders” in :*Ceramics, Today -Tomorrow’s Ceramics*, Part D, 66D, pps. 3249-59 (1991).
- [72] - **ALLEN,T.**, “Particle Size-Analysis Measurement”, 3rd ed., Caps 14, Secção-14.7, London, Chapman and Hall , 1981.
- [73] - **HASEGAWA, H.,L.**, *Crescimento de Grãos Anômalos em Titanato de Bário*, Tese de M.Sc., DEMA- UFSCar- São Carlos, SP, 2004.
- [74]-**VILLEGAS, M. G.**, *Preparación y Estudio de Materiales Cerámicos Piezoelétricos del Sistema PbZrO3 - PbTiO3 (PZT) y Relaxores del Sistema*



$Pb(Mg_{1/3}(Nb_{2/3}))O_3 - PbZrO_3 - PbTiO_3$  (PMN-PZT), Tese D.Sc. Instituto de Cerâmica y Vidrio, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, 1993.

[75] - **WEBB, P.,A., ORR, C.**, “ Analytical Methods in Fine Particle Technology”, 1st Ed., Micromeritics Instrument Corporation, Norcorrs, GA, U.S.A, 1998.

[76] - **FELISBERTO, R.,I., SOUZA, W.,R.**, “Sistema de Controle da Densidade Aparente em Função da Variação de Umidade do Pó”. In: *Anais do 37o Congresso Brasileiro de Cerâmica*, V.II, pp. , Curitiba, Pr. 1993.

[77] - **WEBSTER, A. H., WESTON, T. B. e BRIGHT, N.**, “Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics”, *J. Amer. Cer. Soc.*, 50(9), pp. 490-1, 1967.

[78] - **KINGON, A. I. E CLARK, J. B.**, “Sintering of PZT Ceramics: Atmosphere Control”, *J. Amer. Cer, Soc.*,66 [4], pp. 253 – 6, 1983.

[79] - **LENTE, M., H.**, Caracterização de Reorientação de Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas a Base de PZT. Tese de Dr.Sc., DF- UFSCar- São Carlos, SP, 1997. [81] –

[80] - **BELTRÃO, M.,S.,S.**, Sinterização em Estado Sólido de Carbeto de Silício em presença de Carbeto de Boro, Carbono e Zircônia. Tese de M.Sc. - COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2005. .

[81] – **HIEMATH, B.,V., KINGON, A., I., BIGGERS, J.,V.**, ”Reaction in the Formation of Lead Zirconate-Lead –Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials” , *J. Amer. Cer, Soc.*, Vol. 66, [11], pp.790-4, 1983.

[82] – **MOURE, C., ET AL**, “Microstructural and Piezoelectric Properties of Fire Grained PZT Ceramics Doped with Donor and/ or Acceptor Cations”, *Ferroelectrics*, Vol.127, pp. 113-18, 1992.

[83] – **FERNANDÉZ, J.,F., ET AL**, “Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor - Doped PZT Ceramics”, *J.Euro.Cer.Soc.*, 18, pp.1695 -1705. 1998.

[84] – **TASHIRO, S., ET AL**, “Fabrication of PZT Ceramics from Zr 0,53Ti 0,47O2 Solid Solution”, *Jap.J. Appl. Phys*, Vol.28, Supplement 28-2, pp.80-82, 1989.

[85] - **MALGHAN, S.,G.**, “Characterization of Ceramic Powders”. In: *Engineered Materials Handbook*, Vol 4, issue 11 - *Ceramics and Glasses*, pps 65-72. 1991.

[86] - **KEIZER, K., ET AL**, “Influence of Particle Size and Structure of ZrO2 on Microstructure Development ands Dielectric Constant of  $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ ”, *Mat.Res.Bull.*, Vol. 8, pp.533-44. 1973.

[87] – **RONCARI, E., ET AL**, “A Microstructural Study of Porous Piezoelectric Ceramics Obtained by Different Methods”, *J.Eur.Cer. Soc.*, Vol. 21, pp. 409-17. 2001.

- [88] – **CELI, L., A.**, *Microestrutura Y Propriedades de Materiales Cerámicos de PZT Preparados a partir de Polvo Modificado Superficialmente con Fósforo*. Tese de D.Sc., Instituto de Cerámicas Y Vidrio. Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [89]-**HOLMAN, R. L. E FULRATH, R. M.**, “Intrinsic Nonstoichiometry in Single-Phase  $Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O_3$ ”, *J.Amer. Cer. Soc.*, 55 [4], pp. 192 – 194, 1972.
- [90] - **WESTON, T.,B., WEBSTER, A.,H.,MACNAMARA, V.,M.**, “Lead Zirconate- Lead titanate Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions” *J. Amer. Cer. Soc.*, Vol 52, Issue (6), pp. 253-256, 1969.
- [91] -**KINGERY, W.,D.**, In: *Introduction to Ceramics*, V2, John Wiley and Sons, Chapter 10, pps 449-517. N.Y. 1976.
- [92] - **GUILLON, O., ET AL**, “Tensile Fracture of Soft and Hard PZT” , *Int.. J. of Fracture* [117]; 235-246, 2002.
- [93] – **BLIKSTEIN, P.**, “Grão, uma Paixão”. USP-SP.Disponível URL: <http://www.pmt.usp.br/paulob/montecarlo/grao/default.htm>. 2005.
- [94] -**BURKE,J.,E.**, “Recrystallization and Sintering in Ceramics”. In: *Ceramic Fabrication Process* by W.,D., Kingery. Tech Press MIT-Massachusetts and John Wiley and Sons, pp. 120-131. 1958.
- [95] - **BECK. P., A., KREMER, J., C.**, *Trans. AIME*, pp.175, 372, 1948.
- [96] - **TEBCHERAN, S., M., ET AL.** “Cinética de sinterização para sistemas à base de  $SnO_2$  por taxa de aquecimento constante”, *Cerâmica*, Vol.49 pp. 99-109. 2003.
- [97] **DUTRA, J.,C.**, Tese de M.Sc., Escola Politécnica –USP (EPUSP)-SP- São Paulo, 1994.
- [98] – **MIYAZAKI, H., ISEKI,T., YANO, T.**, “New Constructive Equation, including Grain Coarsening Effect , for Superplastic Ceramics”, *British Ceramic Transactions*, Vol. 100, Issue 3, pp. 93-9. 2001.
- [99] -**BROOK, R. J.** , “Controlled Grain Growth”, In: Wang, F. F. Y., *Theatise on Materials Cience and Tecnology*, vol. 9, pp. 331-364, New York, Academic Press, 1976.
- [100] - **JORGENSEN, P. J.**, “Modification of Sintering Kinetics by Solute Segregation in  $Al_2O_3$ ”, *J. Amer. Cer. Soc.*, 48 (4), pp. 207-10, 1965.
- [101] – **NÓBREGA, M., C., S.**, *Relações entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Elétricas de Cerâmicas para Varistotres*. Tese de D.Sc. COPPE-UFRJ. Rio de Janeiro – RJ. 1990.
- [102] -**COBLE, R. L.**, “Sintering Crystalline Solids: I”, *J. Appl. Phys.*, 32(5), pp. 787-792, 19611356, 1979.

- [103]- **CAVACO, M.C.S, MAGALHÃES, E.P., NÓBREGA, M.C.S.**, “Composição e Microestrutura de Cerâmicas de PZT empregadas em Sistemas Sonar”. cód- TC101-078- área:cerâmica- sub-área: caracterização, V.Único,pp211-16. In: Anais do XV CBECIMAT,– Natal, Nov-2002.
- [104]- **DRAFT14**- “IEEE Standard Definitions of Terms Associated with Ferroelectric and Related Materials” copyright by IEEE, N.Y, U.S.A.2002. Disponível em U.R.L: <http://www.mri.psu.edu/faculty/stm/IEEE-standard.pdf>
- [105]- **HAERTLING, G. H.**,”Hot Pressed Lead Zirconate - Lead Titanate Ceramics Containg Bismuth”, *Amer. Ceram. Bull.* - 43 [12] pp. 875 - 79, (1964).
- [106] – **ZHENG, J., REED, J.,S.**, “Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering” , *J. Amer. Cer. Soc.* Vol.72 [5], pp.810-17. 1989.